HANDBUCH

DER

KOHLENHYDRATE

VON

B. TOLLENS

II. BAND

reslau.

ysik.

h-Jena, Prof. Dr. Dr. **S. Czapski**- r-Wien, Prof. Dr. **W. Feussner**-Marburg, Dr. **L. Graetz**-München, Dr. **G. Jäger**-Wien, Prof. Dr. **H. Kayser**-Bonn, Prof. Dr. **F. Melde**-Marburg, Prof. Dr. **A. Oberbeck**-Greifswald, Prof. Dr. **J. Pernet**-Zürich, Dr. **F. Pockels**-Göttingen, Dr. **C. Pulfrich**-Jena, Prof. Dr. **Fr. Stenger** (†), Dr. **R. Straubel**-Jena. Prof. Dr. **K. Waitz**-Tübingen

herausgegeben von

Professor Dr. A. Winkelmann.

Drei Bände in fünf Teilen. Mit Holzschnitten und Tafeln.

Erster Band

Allgemeine und specielle Mechanik und Akustik.

(878 Seiten mit 297 Abbildungen) 1891, geh. Mk. 24,00, geb. Mk. 26,40.

Zweiter Band, 1. Abtheilung

Optik.

(855 S. mit 190 Abb. und 1 Tafel) 1894, geh. Mk. 20,00, geb. Mk. 22,40.

Zweiter Band, 2. Abtheilung

Wärme.

(Ist im Erscheinen begriffen).

Dritter Band, 1. Abtheilung

Elektricität und Magnetismus I.

geh. Mk. 15,00, geb. Mk. 17,40.

Abtheilung

gnetismus II.

geh. Mk. 18,00, geb. Mk. 20,40.

k. 3,60 zu beziehen.

e der Naturwissenschaften.

Verlag von Eduard Trewendt in Breslau

Handbuch der Botanik

Unter Mitwirkung von

Prof. Dr. **W. Detmer**, Prof. Dr. **O. Drude**, Dr. **P. Falkenberg**, Prof. Dr. **A. B. Frank**, Prof. Dr. **C. E. Goebel**, Prof. Dr. **G. Haberlandt**, Dr. **Hermann Müller** (†), Prof. Dr. **E. Pfitzer**, Prof. Dr. **R. Sadebeck**, Dr. **A. Zimmermann**, Prof. Dr. **W. Zopf**

herausgegeben von

Prof. Dr. A. Schenk

Mit Abbildungen im Text, lithographischen Tafeln und Karten

Vollständig: Vier Bände in fünf Teilen geh. Mk. 92,00, Halbfranz geb. Mk. 104,00.

I. Band. Mit 191 Abbild. und 1 lithogr. Tafel, 1881, geh. Mk. 20,00. Halbfranz geb. Mk. 22,40.

II. Band. Mit 96 Abb., 1882, geh. Mk. 18,00. Halbfrz. geb. Mk. 20,40.

III. Bandes erste Hälfte. Mit 160 Abbildungen, 1884, geh. Mk. 12,00. Halbfranz geb. Mk. 14,40.

III. Bandes zweite Hälfte. Mit 126 Abbildungen, 1887, geh. Mk. 18,00. Halbfranz geb. Mk. 20,40.

IV. Band. Mit 217 Abbildungen und 1 Tafel, 1890, geh. Mk. 24,00, Halbfranz geb. Mk. 26,40.

Inhaltsverzeichniss:

Einzelausgaben aus der Encyklopädie der Naturwissenschaften.

Kurzes Handbuch

der

Kohlenhydrate

von

Dr. B. Tollens
Professor der Chemie an der Universität Göttingen

ZWEITER BAND
enthaltend die Forschungsergebnisse der Jahre 1888—1895



Breslau
Verlag von Eduard Trewendt
1895.

Nachgesehener und ergänzter

Sonderdruck

aus dem

Handwörterbuch der Chemie

von

A. Ladenburg.

Vorrede.

Ausserordentlich gross ist während der letzten sechs Jahre das Bemühen der Chemiker gewesen, die Natur der Kohlenhydrate näher zu erforschen, und dies ist in jeder Hinsicht von Erfolg begleitet worden.

Besonders hat hier E. FISCHER gewirkt, und seine nach bestimmtem Plan ausgeführten synthetischen Forschungen sowie die geistvollen Auslegungen derselben haben das Gebiet der Kohlenhydrate zu einem jetzt sehr gut geordneten gemacht. In dies gegen früher bedeutend erweiterte Gebiet sind ausser den vielen synthetisch gewonnenen neuen Glycosen jetzt manche Stoffe, welche früher nur mittelbar zu den Kohlenhydraten gerechnet werden konnten, vollberechtigt eingereiht.

Durch diese und viele andere neugewonnene Resultate war eine Ergänzung des 1888 erschienenen »kurzen Handbuchs« dringend erforderlich geworden, und der vorliegende zweite Band vervollständigt das Buch bis zu dem Stande der Wissenschaft im Mai 1895.

In den Principien des Buches ist gegen früher kein Unterschied eingetreten; ich habe möglichste Vollständigkeit sowohl in den Angaben der Thatsachen als auch denjenigen der Litteratur angestrebt, habe jedoch nicht jede

*

Notiz, besonders analytischer Natur, welche erschienen ist, bringen können, denn der Umfang des Werkes und die Liste der Citate würden ohne eine solche Beschränkung zu gross geworden sein. Ich hoffe, dass es dem Forscher auf dem Kohlenhydrat-Gebiet mit Hilfe des Gegebenen möglich sein wird, eventuell auch noch weitere Quellenangaben aufzufinden und Kenntniss von allem über den betreffenden Gegenstand Gearbeiteten zu gewinnen.

Die Zusammenstellung des Buches und die Correcturen sind möglichst sorgfältig bewirkt worden; ich bin mir jedoch bewusst, dass trotzdem bei der Fülle des Materials hier oder dort eine verkehrte Zahl oder eine Auslassung sich finden wird, und ich werde den Fachgenossen dankbar sein, wenn sie mich vorkommendenfalls auf derartiges aufmerksam machen wollen.

B. Tollens.

Inhaltsverzeichniss.

In Folge der Resultate neuer Forschungen, und besonders der bahnbrechenden Untersuchungen von E. Fischer, muss die Definition der »*Kohlenhydrate*« jetzt anders gefasst werden, als es früher geschah.

Es gehören zu den Kohlenhydraten nicht nur diejenigen Stoffe, welche neben 6 At. Kohlenstoff den Wasserstoff und den Sauerstoff im Verhältniss des Wassers enthalten, indifferent sind (also neutral oder fast neutral reagiren) und die unten folgenden allgemeinen Eigenschaften zeigen, sondern auch manche ähnliche Stoffe, welche andere Zahlen als sechs für die Kohlenstoffatome aufweisen, und es kann die Zahl für den Kohlenstoff von 4 bis 9 oder weiter schwanken.

Die allbekannten, früher von mir als »wahre Kohlenhydrate« zusammengefassten Stoffe, welche 6 At. Kohlenstoff oder Multipla derselben enthalten, werden jetzt als »Hexa-Kohlenhydrate« oder wohl auch noch als »eigentliche Kohlenhydrate« bezeichnet, und zu ihnen gehören die meisten in der Natur vorkommenden derartigen Stoffe, wie Stärke und die gewöhnlichen Zuckerarten.

Es existiren, wie gesagt, jedoch auch Kohlenhydrate mit 4, 5, 7, 8, 9 At. Kohlenstoff (oder Vielfachen dieser Zahlen), und hierzu gehören die Arabinose, $C_5H_{10}O_5$, sowie die von E. Fischer synthetisch hergestellten Zuckerarten, $C_7H_{14}O_7$, $C_8H_{16}O_8$ u. s. w.; sie und ihre Derivate werden Penta-, Hepta-, Octo- etc. Kohlenhydrate genannt, und analog ist weiter $C_4H_8O_4$ die Formel eines Tetra-Kohlenhydrates u. s. w.

Die reducirenden einfachen Zuckerarten (Monosaccharide) mit eben so viel Sauerstoff wie Kohlenstoff werden

mit dem generellen Namen Glycose belegt, während man für den wichtigsten Körper dieser Art, den Traubenzucker, am besten nach E. FISCHER den Namen Glucose (nicht Glycose) anwendet; und ich glaube, dass auf diese Weise, nämlich durch Reservirung von Glycose als Collectivname, Verwirrung am besten vermieden werden kann.

Glycosen mit 6 At. Kohlenstoff werden Hexa-Glycosen oder nach E. FISCHER's Vorschlage kurz Hexosen genannt; solche mit 5 At. Kohlenstoff nach WHEELER und TOLLENS Penta-Glycosen oder kürzer nach FISCHER Pentosen; solche mit C_7 resp. C_8 werden Heptosen und Octosen genannt etc.

Die Formeln und Moleküle der Substanzen der einzelnen Gruppen enthalten entweder die Grundzahl selbst, also in der Hexa-Gruppe 6 At. Kohlenstoff, oder aber Multipla derselben, wie C_{12}, C_{18} etc., bis zu theilweise sehr grossen Zahlen hinauf, und so sind auch in der Penta-Gruppe C_5, C_{10}, C_{15} etc. vorhanden.

Weiter mögen Moleküle existiren, welche aus Einzelgruppen verschiedener Natur zusammengesetzt sind, und es sind so Moleküle denkbar, welche zugleich Einzelgruppen mit 5, 6, 7 etc. Kohlenstoffatomen enthalten, wodurch eine sehr grosse Mannigfaltigkeit hervorgebracht werden kann.

Allgemeine Eigenschaften der Kohlenhydrate.

Diese sind die im ersten Bande dieses kurzen Handbuchs pag. 4 verzeichneten, nur muss man die Eigenschaft, beim Erhitzen mit Salz- oder Schwefelsäure *Lävulinsäure* zu geben, für die Hexa-Kohlenhydrate reserviren, denn die übrigen Kohlenhydrate geben auf diese Weise keine Lävulinsäure; vielleicht geben die Kohlenhydrate mit C_4, C_7, C_8 beim Behandeln mit Säuren andere für sie charakteristische Stoffe, worauf z. B. die Beobachtung deutet, dass die Penta-Kohlenhydrate beim Destilliren mit Salzsäure Furfurol geben.

Die Fähigkeit, mit Hefe in Berührung Zerfall zu Kohlensäure und Alkohol, d. h. *Gährung*, zu erleiden, ist nicht allgemein verbreitet, und, soweit jetzt bekannt ist, zeigen nach E. Fischer (1) ausser den gewöhnlichen Hexosen nur einige Nonosen und die Glycerose [s. a. Grimaux (2)] mit Hefe lebhafte Gährung.

Gemeinsam sind den Kohlenhydraten noch eine Reihe von anderen Eigenschaften. Z. B. sind in wasserfreiem Aceton Zuckerarten schwer löslich oder fast unlöslich, in wässrigem Aceton sind sie dagegen löslich. Lösungen von Dextrose, Maltose, Rohrzucker lösen viel Aceton, aber nicht unbegrenzt, indem der Ueberschuss an Aceton sich abscheidet [s. Krug und Elroy (3)].

Wie die mehrwerthigen Alkohole (Glycerin, Mannit etc.) bewirken auch die Zuckerarten nach Donath (4) beim Mischen mit Boraxlösungen das Verschwinden der alkalischen und Auftreten von saurer Reaction gegen Lakmustinktur. Dies ist jedoch nur in der Kälte der Fall, und beim Erhitzen der gerötheten Flüssigkeit zum Kochen stellt sich die Blaufärbung wieder her (5).

Optische Eigenschaften der Kohlenhydrate.

Auch die Penta-, Hepta-, Octo- etc. Kohlenhydrate sind meistens optisch aktiv, und es ist von E. Fischer nachgewiesen worden, dass im Einklange mit den von van t'Hoff und Lebel aufgestellten Sätzen von allen optisch aktiven Glycosen zwei gleich stark, aber entgegengesetzt drehende Modifikationen existiren, so dass die Glycosen in zwei mit d und l bezeichneten Reihen existiren; wenn gleiche Mengen der betreffenden d- und l-Glycosen gemengt werden, resultirt ein inaktives Gemisch und zuweilen eine inaktive Verbindung beider Glycosen, und E. Fischer (6) bezeichnet diese inaktiven Substanzen, einerlei, ob sie nur ein Gemenge oder aber eine racemische Verbindung bilden, mit i.

Folglich finden sich die optischen Verhältnisse der Weinsäure in der Zuckergruppe wieder, und, wie die d- und l-Weinsäure die inaktive Traubensäure *(acide racémique)* liefern, so entstehen die racemischen Glycosen aus d- und l-Glycosen.

Es ist zu bemerken, dass die Bezeichnungen d und l nicht die Bedeutung haben, dass die mit d bezeichneten Glycosen rechts und die l-Glycosen links drehen; es drehen vielmehr z. B. die d-Fructose (gewöhnliche Lävulose) links, und die rechts drehenden gewöhnlichen Pentosen, die Arabinose und die Xylose gehören der l-Reihe an, während d-Arabinose links dreht.

Die inaktiven Gemenge und die racemischen Verbindungen lassen sich auf diese oder jene Weise in ihre Componenten zerlegen.

Neben diesen inaktiven Verbindungen existiren nun (wie auch bei der Weinsäure) zuweilen noch durch die innere Lagerung inaktive Modifikationen, welche nicht in aktive Stoffe zerlegt werden können (7), z. B. die Schleimsäure, welche der inaktiven, nicht zerlegbaren Weinsäure entspricht.

Sobald es gelingt, die drei jetzt mit i bezeichneten Substanzen: a) das Gemenge von rechts- und linksdrehender Substanz, b) die racemische Verbindung von rechts- und linksdrehender Substanz, c) die nicht in rechts- und linksdrehende Bestandtheile zerlegbare Substanz, welche der inaktiven oder Mesoweinsäure entspricht, genau in den betr. Fällen als solche zu definiren, möge man statt des jetzt allgemein gebrauchten i für die unter b soeben aufgeführten sicher racemisch constituirten Stoffe den Buchstaben r und für die nicht zerlegbaren Stoffe c den Buchstaben m benutzen, während für die inaktiven Gemenge der Buchstabe i beibehalten werden kann. Vergl. auch Ladenburg (7a.)

Die eigenthümliche (s. Handbuch I, pag. 26) mit Birotation resp. Halbrotation bezeichnete Erscheinung,

dass manche Zuckerarten gleich nach der Auflösung anders drehen als längere Zeit nachher, ist von PARCUS und TOLLENS (8), SCHNELLE und TOLLENS (9), JACOBI und E. FISCER (10) näher untersucht worden. PARCUS und TOLLENS fanden für

	Anfangsdrehung	Constante Drehung
Dextrose	bis 105°	52·6°
Lävulose	„ —104°	—92·0°
Galactose	„ 117·5°	80·4°
Milchzucker	„ 82·9°	52·5°
Maltose-Anhydrid . .	„ 118·7°	137·0°
Arabinose	„ 156·6°	104·5°
Xylose	„ 78·6°	19·2°

Also sehr bedeutende Veränderlichkeit, und die Anfangsdrehung würde bei noch schnellerem Operiren in niedrigerer Temperatur noch mehr different gefunden worden sein, wie es auch die von den Verfassern gezeichneten Curven andeuten.

Rhamnose [SCHNELLE und TOLLENS (9), JACOBI und FISCHER (10)] dreht anfangs — 3°, später + 9·4°, Fucose [GÜNTHER und TOLLENS (11)] dreht anfangs —112°, später —77°.

Da das Verhältniss von Anfangs- zu Enddrehung meist nicht wie 2:1, resp. 1:2 sich verhält, ist statt des Ausdrucks Bi- und Halbrotation passender Multirotation oder auch Mehr- und Wenigerdrehung zu sagen.

HAMMERSCHMIDT (12) hat das von PARCUS und TOLLENS beobachtete Zurückgehen der Anfangsdrehungen mathematisch behandelt und durch Formeln ausgedrückt, mittelst welcher er die Anfangsdrehungen berechnet; er kommt zu den Zahlen

	Mittel der Anfangsdrehung	Annäherndes Verhältniss von Anfangsdrehung zu Enddrehung
Dextrose . .	112·5°	2:1
Galactose . .	121·6°	3:2
Milchzucker .	86·2°	5:3
Maltose. . .	118·2°	5:6
Arabinose . .	175·1°	5:3
Xylose . . .	94·4°	5:1

Worin die Ursache der Weniger- oder Mehrdrehung liegt, ist bis jetzt nicht mit Sicherheit bekannt. Ob es in der festen, krystallisirten Substanz grössere Molekülcomplexe sind, welche sich nach der Auflösung allmählich zertheilen (Hammerschmidt), ob die sich auflösende Substanz, welche die Anfangsdrehung zeigt, allmählich Wasser aufnimmt und sich in wasserhaltige, constant drehende Substanz umwandelt (Fischer), ob umgekehrt die sich lösende Substanz sofort Wasser aufnimmt, und die so entstandene mehr oder weniger drehende Substanz dann in der Lösung unter Wasserverlust in die constant drehende Substanz übergeht [Bechamp (13), Tollens (14)[, ist ungewiss.

Wie C. Schulze und Tollens (15) gefunden haben, werden sowohl Weniger- als Mehrdrehung vollständig aufgehoben, wenn man zur Lösung des Zuckers nicht Wasser, sondern Ammoniaklösung anwendet. Concentrirte Ammoniaklösung bringt sogar etwas Verminderung hervor, 0·1 proc. Ammoniak aber giebt sofort die mit Wasser als Lösungsmittel erst nach längerer Zeit auftretende constante Drehung.

Der beim Umrechnen von Graden der deutschen Polarisationsapparate mit Keilcompensation (Saccharometergrade nach Ventzke-Scheibler, Schmidt und Haensch) auf Kreisgrade im Natriumlicht (D), ist bei Rohrzuckerlösungen und Substanzen mit gleicher Dispersion etwas geringer als meist angenommen, nämlich nach Rimbach (16) 0·344; die englischen Chemiker nehmen zur Umrechnung auf Kreisgrade in dem mittleren Gelb des Tageslichtes (j) den Faktor 0·384 an [s. O'Sullivan (17)]. [Besser wäre, wenn allgemein mittelst 0·344 auf $(\alpha)_D$ gerechnet und so Uebereinstimmung erzielt würde (Tollens)].

Die molekulare Refraction und Dispersion (18) von Zuckerarten und Mannit hat Gladstone bestimmt, und Landolt (19) hat die Drehung von Rohrzuckerlösungen in Licht verschiedener Farben

und somit die Dispersion untersucht. Verschiedenfarbiges, homogenes Licht wurde mit Hilfe von »Strahlenfiltern«, d. h. von Lösungen verschiedener Stoffe und Farben, welche nur Licht von ganz bestimmter Wellenlänge hindurchlassen, hervorgebracht; z. B. homogenes Gelb mittelst dreier hintereinander geschalteter Lösungen von Nickelsulfat, Kaliummonochromat und Kaliumpermanganat von genau angegebener Concentration und Schichtendicke.

Kohlenhydrate absorbiren einige Theile des ultravioletten Spectrums [Hartly (20)].

Als Leuchtflamme für den Polarisationsapparat benutzt E. Fischer (19a) statt des Natriumlichtes das Gasglühlicht.

Zur Scalenbeleuchtung der Apparate eignet sich sehr eine ziemlich weit abstehende Lampe mit einem gebogenen Glasstabe, welcher das Licht auf die Scala wirft (Schmidt und Haensch).

Constitution der Glycosen.

In Hinsicht der Constitution, Structur oder Lagerung der Atome innerhalb des Moleküls der Glycosen, (sei es $C_5H_{10}O_5$, $C_6H_{12}O_6$, $C_7H_{14}O_7$), ist Gewissheit auch jetzt nicht vorhanden (s. Handbuch I, pag. 8 10).

E. Fischer nimmt in den meisten Fällen die sogen. Aldehyd-Struktur, d. h. eine endständige Gruppe COH an, welche der Träger der reducirenden Eigenschaften dieser Glycosen ist, und Fischer bezeichnet diese Glycosen als Aldosen.

In anderen Glycosen, speciell der Lävulose (Fructose), ist nach Fischer eine Ketongruppe CO, und an dieser eine CH_2OH-Gruppe vorhanden. Diese Glycosen werden Ketosen genannt.

Andererseits sind von Colley sowie von Tollens die sogen. Aethylenoxyd-Formeln aufgestellt, bei welchen keine Aldehyd- oder Ketongruppe vorhanden ist, wohl aber ein Sauerstoffatom, welches zwei Kohlenstoffatome, von welchen eins die Hydroxylgruppe, OH, besitzt, verbindet.

Fischer baut auf die Aldehyd- und Keton-Lagerung seine structur-chemischen Formeln (s. u.) und führt auch die Benennungen (3a) an, welche die Glycosen unter Zugrundelegung der Beschlüsse der Genfer Conferenz erhalten müssen: so müssen hiernach die Pentosen Pentantretrolal, die Hexosen Hexanpentolal, die Heptosen Heptanhexolal genannt werden u. s. w.

Zur Unterscheidung der einzelnen Pentosen, Hexosen, Heptosen u. s. w. von einander setzt man dann nach Anleitung der Configurations-Tabelle (s. u.) Zeichen hinzu, welche die Aufeinanderfolge der, sei es rechts, sei es links (oder auch oben und unten) gelagerten Wasserstoffatome und Hydroxyle ausdrücken. Wenn die COH-Gruppe oben geschrieben wird, erhält ein rechts stehendes Hydroxyl +, ein links stehendes —, z. B.

Xylose = Pentantetrolal + — + (s. pag. 14),
d-Glucose = Hexanpentolal + — + + [(s. pag. 14)
[s. a. einen neuen Vorschlag von Lespiau (20a)].

Fischer drückt in diesen Formeln seine structurchemischen Ansichten aus, letztere sind aber auch verein bar mit Formeln der Glycosen, welche Aethylenoxyd-Bindung des Sauerstoffs aufweisen, wie sie in diesem Handbuch I, pag. 10, von mir bevorzugt und dargestellt sind.

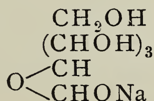
Für die Aethylenoxyd-Formeln hat sich Skraup (21) erklärt, welcher mit Benzoylchlorid aus Dextrose (Glucose) ein Pentabenzoyl-Derivat (Dextrose-Pentabenzoat) erhielt, welches mit Phenylhydrazin kein Hydrazon oder Osazon lieferte, und welches also keine Aldehyd- oder Ketongruppe mehr enthielt. Das Pentabenzoyl-Derivat hat beim Oxydiren keine Penta-Benzoyl-Glyconsäure geliefert, und folglich ist nach Skraup keine COH-Gruppe vorhanden, welche die Säurebildung erleiden müsste.

Auch Sorokin (22) hat sich für die Aethylenoxyd-Structur geäussert, und Erwig und Königs (23) halten sie

ebenfalls für die einfachste Lösung, aber Rayman (24), Kiliani (25) haben dagegen plaidirt.

Die für Aldehyde charakteristische Eigenschaft, durch *schweflige Säure entfärbtes Fuchsin* zu röthen, tritt, wie früher angegeben, mit der wie gewöhnlich, also mit einem Ueberschuss an schwefliger Säure, bereiteten »*fuchsinschwefligen Säure*« nicht ein, wohl aber nach Villiers und Fayolle (26), wenn dies Reagens sorgfältig ohne Ueberschuss an schwefliger Säure und Säure überhaupt bereitet ist, und zwar röthen die *Aldosen* das Reagens, während die *Ketosen* indifferent sind. Diese Reaction der Aldosen würde also für die Aldehydformel sprechen. Die Färbung tritt mit ziemlich grossen Quantitäten Zucker, z. B. 1 Grm. *Dextrose* auf 10 bis 12 Cbcm. des Reagens, ein. *Lävulose* und *Sorbose* (welche nach Fischer Ketosen sind) färben dagegen nicht, ebenso wenig wie *Rohrzucker*, *Milchzucker*, *Maltose*.

Für die Aethylenoxyd-Struktur der Glucose in alkalischer Verbindung spricht nach Marchlewski (27), dass *Natriumglucosat* mit Phenylhydrazin kein Phenylhydrazon liefert, während Glucose allein mit Phenylhydrazin bekanntlich in Hydrazon übergeht. Folglich kann im Natriumglucosat kein CO vorhanden sein, und es ist nach Marchlewski



Glucoside sind nach Marchlewski (28) ähnlich constituirt, indem in denselben an der eben von Natrium eingenommenen Stelle sich verschiedene Radicale befinden, s. z. B. das *Rubiadin-Glucosid*.

E. Fischer hält übrigens die sogen. *Aethylenoxyd-Struktur* für einige Derivate der Glycosen und besonders für die von ihm hergestellten *Glucoside* (s. u.) und für

den Rohrzucker wahrscheinlich, aber nicht für die Glycosen selbst.

Meiner Ansicht nach spricht ferner für die Aethylenoxyd-Lagerung, dass die Glycosen mit Schwefelwasserstoff keine Thioderivate liefern, [ERWIG und KÖNIGS (23)], obgleich dies bei Aldehyden zu erwarten wäre; und dann scheint mir die Beförderung der Anlagerung von Blausäure an die Glycosen durch Spuren von Ammoniak weiter für die Aethylenoxyd-Formeln zu sprechen, denn diese Wirkung des Ammoniaks (75) deutet auf eine innere Umwandlung im Molekül, und auf die Entstehung einer Lagerung, welche der Fixirung von Blausäure günstiger als die ursprüngliche Lagerung ist. Solche günstige Lagerung besitzen nun Stoffe mit der Aldehyd- oder Ketongruppe, und folglich muss diese Aldehydlagerung aus einer anderen, d. h. der ursprünglich vorhandenen Aethylenoxydlagerung, erst entstehen.

Gegen die Aldehydformel der Glycosen spricht ferner der Umstand, dass nach DOEBNER (29) beim Wirken von Dextrose oder Galactose auf Brenztraubensäure und β-Naphtylamin sich (ausser der Methylverbindung, welche mit den beiden zuletzt genannten Stoffen allein entsteht) keine substituirten Naphtocinchoninsäuren bilden, während beim Erhitzen von Brenztraubensäure und β-Naphtylamin mit den verschiedensten wirklichen Aldehyden solche Naphtocinchoninsäuren, welche die mit der Aldehydgruppe verbundenen Reste der Aldehyde enthalten, entstehen.

Es ist übrigens auch denkbar, dass verschiedene Substanzen derselben Zusammensetzung existiren, deren eine die Aldehydformel besitzt, die andere aber die Aethylenoxydformel.

Diese »Isomeren« werden ähnliche Reactionen besitzen, die gleichen Osazone liefern und leicht in einander übergehen [s. a. SCHUNCK und MARCHLEWSKI (30)].

Configuration der Glycosen.

Die Isomerie der zahlreichen Glycosen beruht nach E. Fischer zum Theil darauf, dass letztere einerseits Aldehyd-, andererseits Ketonlagerung besitzen, aber meistens darauf, dass die mit dem Kohlenstoff verbundenen Wasserstoff- und Hydroxylgruppen je nach der betreffenden Glycose eine verschiedenartige Anlagerung besitzen.

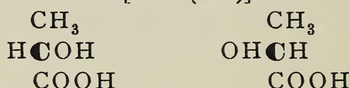
Es ist dies im allgemeinen von van t'Hoff und Lebel ausgesprochen, und in neuester Zeit von E. Fischer für das Gebiet der Hexosen und Pentosen im einzelnen völlig durchgeführt.

Wie schon früher näher ausgeführt wurde, ist in allen optisch aktiven, d. h. das polarisirte Licht drehenden Substanzen, so auch in den Kohlenhydraten asymmetrischer Kohlenstoff vorhanden, d. h. ein oder mehrere Atome Kohlenstoff, deren Affinitäten durch vier verschiedene Gruppen gesättigt sind (7) (vergl. auch v. Baeyer; Ladenburg (7a).

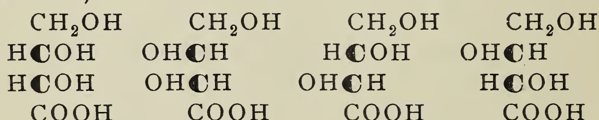
Die einzelnen Kohlenstoffatome der Glycosen, welche (Handbuch I, pag. 12) mit 2, 3, 4, 5 bezeichnet sind, sind asymmetrische.

Wie früher angeführt, ist es bei dem asymmetrischen Kohlenstoff nicht gleichgültig, in welcher Reihenfolge die verschiedenen Gruppen, welche die 4 Affinitäten des einzelnen C-Atoms sättigen, an dem C-Atom sich folgen, und es müssen von jedem Körper, welcher ein asymmetrisches C-Atom besitzt, 2 Modifikationen existiren. Bei Benutzung von stereo-chemischen Modellen, (Tetraëder oder Figuren aus 4 in einem Punkte zusammengelötheten Gummiröhrchen) sieht man leicht, dass die beiden so entstehenden Modifikationen sich zu einander verhalten wie ein Körper zu seinem Spiegelbilde, d. h. bei vollkommener Gleichheit der Einzeltheile ist die Anordnung um die Symmetrieebene entgegengesetzt, und Rechts ist in Links vertauscht.

Man kann auch ohne räumliches Modell dies in der Ebene darstellen, wenn man von den 4 Affinitäten des C-Atoms stets eine nach oben, eine nach unten wirken lässt und die beiden übrigen abwechselnd einmal nach rechts, einmal nach links zeichnet. Z. B. ist in der *Milchsäure ein* (mittleres) asymmetrisches C-Atom, welches mit CH_3, H, OH, COOH verbunden ist. Zeichnet man die beiden grösseren Gruppen, CH_3, COOH nach oben und unten, so wird man die beiden Modifikationen der *Milchsäure* erhalten, indem man H und OH entgegengesetzt an C zeichnet, und zwar einmal nach rechts und einmal nach links [s. a. (20a)].

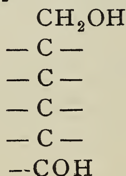


Ist nicht *ein* asymmetrischer Kohlenstoff, sondern sind deren *zwei* vorhanden, so müssen 4 Modifikationen entstehen, nämlich, wie z. B. bei den *Trioxybuttersäuren*,



Bei 3 asymmetrischen Kohlenstoffatomen müssen 8 stereoisomere Modifikationen, bei 4 asymmetrischen Kohlenstoffatomen müssen 16 existiren.

Diese Zahlen gelten dann, wenn die beiden äusseren (nicht asymmetrischen) Kohlenstoffatome mit unter einander verschiedenen Stoffen verbunden sind, so in den obigen Beispielen und bei den *Glycosen*, in welchen die obere Gruppe CH_2OH, die untere COH ist. Von dem Skelette



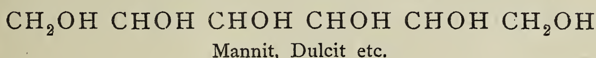
lassen sich also, je nachdem H und OH rechts oder links an den asymmetrischen C-Atomen angebracht werden, 16 verschiedene Glycosen ableiten.

Von den Glycosen mit grösseren Zahlen an Kohlenstoff (n) müssen sehr viel mehr Isomere, so 32 Heptosen, 64 Octosen etc. existiren. Die Zahl der Isomeren ist also $= 2^{n-2}$

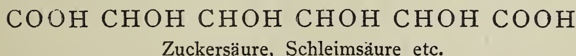
	Triosen	Tetrosen	Pentosen	Hexosen	Heptosen	Octosen	
Isomere	2	4	8	16	32	64	etc.

Dasselbe, was eben von den Aldosen, d. h. den Glycosen mit der Aldehydgruppe COH, gesagt ist, gilt auch für die durch gelinde Oxydation daraus entstehenden Glyconsäuren, bei welchen COH in COOH umgewandelt ist, denn auch für diese Säuren, welche an einer Seite CH_2OH, an der anderen COOH enthalten, sind bei 6 At. C 16 Isomere möglich.

Erheblich reducirt sich diese Zahl, wenn die endständigen Gruppen gleich sind, wenn sie also entweder beide CH_2OH (Mannite) oder aber beide COOH (Zuckersäuren) sind (s. u. pag. 16 u. f.):


CH_2OH CHOH CHOH CHOH CHOH CH_2OH

Mannit, Dulcit etc.


COOH CHOH CHOH CHOH CHOH COOH

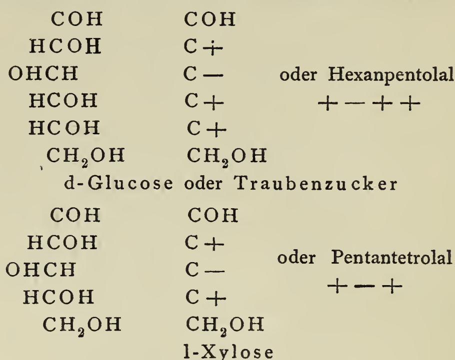
Zuckersäure, Schleimsäure etc.

oder aber wenn, wie in den Ketosen (Lävulose, Fructose), eine der mittleren Gruppen CO und folglich nicht asymmetrisch ist.

Den 16 verschiedenen Glycosen (Aldosen) entsprechen auf diese Weise nur 10 verschiedene Mannite oder Zuckersäuren, und ebenso entsprechen den 8 verschiedenen Pentosen (s. u.) nur 4 verschiedene Pentite und Säuren (Trioxyglutarsäuren), den 4 verschiedenen Tetrosen nur 3 verschiedene Säuren (Weinsäuren).

E. Fischer (31) hat die früher bekannten und die von ihm synthetisch hergestellten Glycosen in dieses System eingereiht (s. u.).

Die Bezeichnung kann nach E. Fischer (3a) mit senkrecht gestellter Kette und rechts und links gestellten H und OH, oder in Anlehnung an van t'Hoff mit + und — geschehen, z. B. (s. pag. 8).



oder aber mit wagerecht gestellter Kette (s. Tabelle). [s. a. (20a.)]

Folgendes ist eine Uebersicht über die Configuration der 16 möglichen Glycosen mit Aldehydlagerung (der Aldosen), und man erhält durch Ersatz von COH durch COOH (durch gelinde Oxydation mit Brom) diejenige der Glyconsäuren.

	Glycosen oder Hexosen Aldosen, $C_6H_{12}O_6$							Glycon- säuren $C_6H_{12}O_7$
1	CH_2OH	H C OH	H C OH	OH C H	H C OH	COH	d-Glucose Trauben- zucker	d-Glucon- säure
2	CH_2OH	OH C H	OH C H	H C OH	OH C H	COH	l-Glucose	l-Glucon- säure

	Glycosen oder Hexosen Aldosen, $C_6H_{12}O_6$							Glyconsäuren $C_6H_{12}O_7$
3	CH_2OH	H C OH	H C OH	OH C H	OH C H	COH	d-Mannose	d-Mannon-säure
4	CH_2OH	OH C H	OH C H	H C OH	H C OH	COH	l-Mannose	l-Mannon-säure
5	CH_2OH	OH C H	H C OH	OH C H	OH C H	COH	d-Gulose	d-Gulon-säure
6	CH_2OH	H C OH	OH C H	H C OH	H C OH	COH	l-Gulose	l-Gulon-säure
7	CH_2OH	H C OH	OH C H	OH C H	H C OH	COH	d-Galac-tose	d-Galac-tonsäure
8	CH_2OH	OH C H	H C OH	H C OH	OH C H	COH	l-Galactose	l-Galacton-säure
9	CH_2OH	H C OH	OH C H	OH C H	OH C H	COH	d-Talose	d-Talon-säure
10	CH_2OH	OH C H	H C OH	H C OH	H C OH	COH	l-Talose	l-Talon-säure
11	CH_2OH	OH C H	H C OH	OH C H	H C OH	CHO	d-Idose (3a)	d-Idon-säure

	Glycosen oder Hexosen Aldosen, $C_6H_{12}O_6$		Glyconsäuren $C_6H_{12}O_7$
12	H OH H OH CH_2OH C C C C COH OH H OH H	l-Idose	l-Idonsäure (3a)
13	H H H OH CH_2OH C C C C COH OH OH OH H	Unbekannt	Unbekannt
14	OH OH OH H CH_2OH C C C C COH H H H OH	Unbekannt	Unbekannt
15	H H H H CH_2OH C C C C COH OH OH OH OH	Unbekannt	Unbekannt
16	OH OH OH OH CH_2OH C C C C COH H H H H	Unbekannt	Unbekannt

In der folgenden Tabelle finden sich die entsprechenden 6werthigen Alkohole, von welchen 10 existiren, die nicht identisch mit anderen sind.

Mannite oder Hexite (6werthige Alkohole) $C_6H_{14}O_6$ (10 selbstständige Isomere).

1	H H OH H CH_2OH C C C C CH_2OH OH OH H OH	d-Sorbit	Aus d-Fructose neben d-Mannit. Aus d-Glucose und aus Sorbose neben Mannit, identisch mit 5	1
2	OH OH H OH CH_2OH C C C C CH_2OH H H OH H	l-Sorbit	Aus l-Gulose, identisch mit 6	2

3	H H OH OH CH_2OH C C C C CH_2OH OH OH H H	d-Mannit	Aus Lävulose und Sorbose neben d-Sorbit. Aus d-Mannose	3
4	OH OH H H CH_2OH C C C C CH_2OH H H OH OH	l-Mannit	Aus l-Mannose	4
	OH H OH OH CH_2OH C C C C CH_2OH H OH H H	d-Sorbit	identisch mit 1	5
	H OH H H CH_2OH C C C C CH_2OH OH H OH OH	l-Sorbit	identisch mit 2	6
5	H OH OH H CH_2OH C C C C CH_2OH OH H H OH	Dulcit	Aus Galactose identisch mit 8	7
	OH H H OH CH_2OH C C C C CH_2OH H OH OH H	Dulcit	identisch mit 7	8
6	H OH OH OH CH_2OH C C C C CH_2OH OH H H H	d-Talit	identisch mit 13	9
7	OH H H H CH_2OH C C C C CH_2OH H OH OH OH	l-Talit	identisch mit 14	10
8	OH H OH H CH_2OH C C C C CH_2OH H OH H OH			11
9	H OH H OH CH_2OH C C C C CH_2OH OH H OH H			12

	H H H OH CH_2OH C C C C CH_2OH OH OH OH H	d-Talit	identisch mit 9	13
	OH OH OH H CH_2OH C C C C CH_2OH H H H OH	l-Talit	identisch mit 10	14
10	H H H H CH_2OH C C C C CH_2OH OH OH OH OH	Unbekannt	identisch mit 16	15
	OH OH OH OH CH_2OH C C C C CH_2OH H H H H	Unbekannt	identisch mit 15	16

In der folgenden Tabelle finden sich die Configurationen der zweibasischen Säuren, welche den Aldosen entsprechen. Es ist angegeben, welche der einzelnen Configurationen identisch sind, und man sieht, dass 10 nicht identische Formen übrig bleiben, welche den 10 Hexiten entsprechen.

Zucker- oder Schleimsäuren (zweibasische Säuren, 4 werthige Alkohole) Tetrahydroxyadipinsäuren, $C_6H_{10}O_8$.

1	H H OH H COOH C C C C COOH OH OH H OH	d-Zuckersäure aus d-Glucose und d-Gulose	identisch mit 5	1
2	OH OH H OH COOH C C C C COOH H H OH H	l-Zuckersäure aus l-Glucose und l-Gulose	identisch mit 6	2
3	H H OH OH COOH C C C C COOH OH OH H H	d-Mannozuckersäure aus d-Mannose		3

4	OH OH H H COOH C C C C COOH H H OH OH	l-Mannozuckersäure aus l-Mannose, Metazuckersäure aus Arabinosecarbonsäure		4
	OH H OH OH COOH C C C C COOH H OH H H	d-Zuckersäure	identisch mit 1	5
	H OH H H COOH C C C C COOH OH H OH OH	l-Zuckersäure	identisch mit 2	6
5	H OH OH H COOH C C C C COOH OH H H OH	Schleimsäure aus Milchzucker, d- und l-Galactose, aus Rhamnohexonsäure	identisch mit 8	7
	OH H H OH COOH C C C C COOH H OH OH H	Schleimsäure	identisch mit 7	8
6	H OH OH OH COOH C C C C COOH OH H H H	d-Taloschleimsäure aus d-Talose	identisch mit 13	9
7	OH H H H COOH C C C C COOH H OH OH OH	l-Taloschleimsäure aus l-Talose, aus β-Rhamnohexonsäure	identisch mit 14	10
8	OH H OH H COOH C C C C COOH H OH H OH	d-Idozuckersäure (3a)		11
9	H OH H OH COOH C C C C COOH OH H OH H	l-Idozuckersäure		12
	H H H OH COOH C C C C COOH OH OH OH H	d-Taloschleimsäure	identisch mit 9	13

	OH OH OH H COOH C C C C COOH H H H OH	l-Taloschleim- säure	iden- tisch mit 10	14
10	H H H H COOH C C C C COOH OH OH OH OH	Alloschleim- säure	iden- tisch mit 16	15
	OH OH OH OH COOH C C C C COOH H H H H	Alloschleim- säure	iden- tisch mit 15	16

In den folgenden Tabellen finden sich die Configuration der Ketose Lävulose, Rhamnose, sowie diejenige der Glucuronsäure und des Isoglycosamins.

Ketosen (8 Isomere sind möglich).

H H OH CH_2OH C C C CO CH_2OH OH OH H	d-Fructose gewöhnliche Lä- vulose
OH OH H CH_2OH C C C CO CH_2HO H H OH	l-Fructose

Rhamnose, Glucuronsäure etc.

OH H H CH_3 CHOH C C C COH H OH OH	Rhamnose
H H OH CH_2OH C C C $CO \cdot CH_2NH_2$ OH OH H	Isoglycosamin
H H OH H COOH C C C C COH OH OH H OH	d-Glucuron- säure
OH OH H OH COOH C C C C COH H H OH H	vielleicht Oxy- gluconsäure von BOUTROUX

Wie für die Hexosen sind von E. FISCHER auch für die Pentosen und ihre Abkömmlinge die betreffenden Configurationsformeln angegeben, und die folgenden Tabellen sind eine Wiedergabe derselben.

	Pentosen, $C_5H_{10}O_5$ (8 Isomere)						Pentonsäuren*), $C_5H_{10}O_6$
1	CH_2OH	H C OH	H C OH	OH C H	COH	d-Arabinose	d-Arabonsäure
2	CH_2OH	OH C H	OH C H	H C OH	COH	l-Arabinose gewöhnliche Arabinose	l-Arabonsäure gewöhnliche Arabonsäure
3	CH_2OH	OH C H	H C OH	OH C H	COH	d-Xylose	d-Xylonsäure
4	CH_2OH	H C OH	OH C H	H C OH	COH	l-Xylose gewöhnliche Xylose	l-Xylonsäure gewöhnliche Xylonsäure
5	CH_2OH	H C OH	OH C H	OH C H	COH	Unbekannt	Unbekannt
6	CH_2OH	OH C H	H C OH	H C OH	COH	Unbekannt	Unbekannt
7	CH_2OH	H C OH	H C OH	H C OH	COH	d-Ribose	d-Ribonsäure
8	CH_2OH	OH C H	OH C H	OH C H	COH	l-Ribose	l-Ribonsäure gewöhnliche Ribonsäure

*) Ersatz von COH durch COOH liefert die betreffenden Pentonsäuren.

Pentite, $C_5H_{12}O_5$, (4 selbstständige Isomere).

1	CH_2OH	H C OH	H C OH	OH C H	CH_2OH	d-Arabit identisch mit 5	1
2	CH_2OH	OH C H	OH C H	H C OH	CH_2OH	l-Arabit identisch mit 6	2
3	CH_2OH	OH C H	H C OH	OH C H	CH_2OH	Xylit identisch mit 4	3
	CH_2OH	H C OH	OH C H	H C OH	CH_2OH	Xylit identisch mit 3	4
	CH_2OH	H C OH	OH C H	OH C H	CH_2OH	d-Arabit identisch mit 1	5
	CH_2OH	OH C H	H C OH	H C OH	CH_2OH	l-Arabit identisch mit 2	6
4	CH_2OH	H C OH	H C OH	H C OH	CH_2OH	Ribit, Adonit identisch mit 8	7
	CH_2OH	OH C H	OH C H	OH C H	CH_2OH	Ribit, Adonit identisch mit 7	8

Trioxyglutarsäuren, $C_5H_8O_7$, (4 selbstständige Isomere).

1	COOH	H C OH	H C OH	OH C H	COOH	identisch mit 5	1

2	COOH	OH C H	OH C H	H C OH	COOH	l-Trioxyglutarsäure. Aus l-Arabinose, Sorbose und Rhamnose aktiv, identisch mit 6	2
3	COOH	OH C H	H C OH	OH C H	COOH	l-Xylo-Trioxyglutarsäure. Aus Xylose, inaktiv, identisch mit 4	3
	COOH	H C OH	OH C H	H C OH	COOH	identisch mit 3	4
	COOH	H C OH	OH C H	OH C H	COOH	identisch mit 1	5
	COOH	OH C H	H C OH	H C OH	COOH	identisch mit 2	6
4	COOH	H C OH	H C OH	H C OH	COOH	Ribo-Trioxyglutarsäure. Aus Ribose, inaktiv, identisch mit 8	7
	COOH	OH C H	OH C H	OH C H	COOH	identisch mit 7	8

Die Configuration der bis jetzt wenig bekannten Tetrose lässt sich jetzt noch nicht bestimmen, doch muss sie eine der 4 in der folgenden Tabelle für die wahrscheinlich aktiven Tetrosen angegebenen sein. In der Seitencolumne findet man die betreffenden zweibasischen Säuren (Weinsäuren) und die betreffenden vierwerthigen Alkohole [Tetrite (Erythrit)], deren Configurationen (3 Isomere) nach der Hauptcolumne leicht zu bilden sind.

	Tetrosen, $C_4H_8O_4$, (4 Isomere)	Tetrite, $C_4H_{10}O_4$, (Erythrit) und Weinsäuren (3 Isomere)
1	CH_2OH — C (oben OH, unten H) — C (oben H, unten OH) — COH	Nicht identisch mit anderen, aktiv
2	CH_2OH — C (oben H, unten OH) — C (oben OH, unten H) — COH	Nicht identisch mit anderen, aktiv
3	CH_2OH — C (oben H, unten OH) — C (oben H, unten OH) — COH	identisch mit 4, inaktiv
4	CH_2OH — C (oben OH, unten H) — C (oben OH, unten H) — COH	identisch mit 3, inaktiv

Von den Triosen muss es 2 optisch aktive geben, der Triit (Glycerin) dagegen, sowie die Tartronsäure können nur in einer Modifikation existiren.

	Triosen, $C_3H_6O_3$, (2 Isomere)	Triit, $C_3H_8O_3$, (Glycerin) und Tartronsäure (Isomere nicht vorhanden)
1	CH_2OH — C (oben H, unten OH) — COH	identisch mit 2
2	CH_2OH — C (oben OH, unten H) — COH	identisch mit 1, beide inaktiv

Ueber die Configuration einiger Heptosen und Heptonsäuren siehe E. Fischer (3a).

Den genaueren Zusammenhang zwischen der Struktur der Zuckerarten und der Drehungsrichtung und -Grösse nachzuweisen, ist trotz der Arbeiten von

E. Fischer (32), sowie derjenigen von Guye (33), Chavanne, Colson, Crum Brown, Percy Frankland (34), Mac Gregor, van t'Hoff u. A. über andere optisch aktive Körper noch nicht gelungen.

Molekulargrösse der Kohlenhydrate (siehe dieses Handbuch Bd. I, pag. 14).

Grosse Fortschritte sind in dieser Hinsicht für die letzten Jahre zu verzeichnen, denn es ist gelungen, auch ohne das sonst einzig gebräuchliche Mittel der Molekulargewichtsbestimmung, die Dampfdichtenahme, das Molekulargewicht und somit die Formel vieler Kohlenhydrate zu bestimmen.

Raoult (35) hat gefunden, dass wie andere Substanzen der verschiedensten Art auch die Kohlenhydrate die Eigenschaft haben, sobald sie in Flüssigkeiten, welche erstarren oder gefrieren können, gelöst sind, den Erstarrungs- oder Gefrierpunkt dieser Lösungsmittel herabzudrücken. Ist also z. B. Zucker in Wasser gelöst, so erstarrt dies Wasser nicht bei 0°, sondern etwas tiefer. Diese Depression des Gefrierpunkts steigt mit der Quantität der aufgelösten Substanz und ist bei gleichen Mengen der letzteren verschieden je nach der Molekulargrösse der betreffenden Substanz. Wenn die Quantität der aufgelösten Substanzen gleichbleibt, wenn also jedesmal z. B. 1 Grm. auf 100 Cbcm. Wasser angewandt wird, so ist die Depression nur abhängig von der Molekulargrösse, und zwar ist sie um so geringer, je mehr die letztere steigt. Multiplicirt man die bei Lösungen von 1 Grm. Kohlenhydrat in 100 Cbcm. Wasser beobachteten Depressionen des Gefrierpunkts des Wassers mit dem Molekulargewicht, so erhält man annähernd die Zahl 19 [nach Raoult (36) für Rohrzucker 20·23], oder die molekulare Gefrierpunktsdepression für Wasser, und dividirt man umgekehrt 19 durch obige Depression, so erhält man das Molekulargewicht.

Von solchen Bestimmungen sind viele ausgeführt. RAOULT (37) hat Invertzucker, Rohrzucker, Milchzucker auf diese Weise geprüft. TOLLENS und F. MAYER (38) haben Raffinose, Rohrzucker, Dextrose, BROWN und MORRIS (39) verschiedene Kohlenhydrate, Arabinose, Raffinose, ferner auch schwer oder nicht krystallisirte Stoffe wie Inulin, Stärke etc. untersucht; weiter sind zu nennen EKSTRAND und MAUZELIUS (40), welche Irisin, Graminin etc. untersuchten, MAQUENNE (41), GLADSTONE und HIBBERT (42), O. SCHULZ (43) etc.

Einige Resultate dieser Untersuchungen mögen hier angeführt werden:

	Formel	berechnet	gefunden
Arabinose .	$C_5H_{10}O_5$	150	150·3 [B. u. M. (39)]
Xylose . .	$C_5H_{10}O_5$	150	154·1 (T. u. M.)
Dextrose . .	$C_6H_{42}O_5$	180	179 (T. u. M.)
Invertzucker	$C_6H_{12}O_6$	180	174·3 (B. u. M.)
Galactose .	$C_6H_{12}O_6$	180	177 (B. u. M.)
Rhamnose .	$C_6H_{12}O_5, H_2O$	182	—
Rohrzucker .	$C_{12}O_{22}O_{11}$	342	352 (RAOULT)
Maltose . .	$C_{12}H_{22}O_{11}$	342	322 (B. u. M.)
Milchzucker .	$C_{12}H_{22}O_{11}, H_2O$	360	353 (T. u. M.)
Raffinose . .	$C_{18}H_{32}O_{16}, 5H_2O$	598	594 (T. u. M.)
Dextrine . .			6480
Inulin . . .	$C_{72}H_{124}O_{62}$	1978	2176 [B. u. M. (44)]
	$(C_6H_{10}O_5)_{18}, H_2O$	2934	2950 [L. u. D. (44a)]
			4827 [TANRET (44b)]
Amylodextrin	$C_{84}H_{142}O_{71}$	2286	—
Stärke . .	$C_{1200}H_{2000}O_{1000}$	32400	20000 bis 30000

Bei Substanzen von relativ einfacher Zusammensetzung, wie den eigentlichen Zuckerarten, herrscht also einigermaassen Uebereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Zahlen, und es zeigt sich weiter, dass den schwer oder nicht krystallisirenden Stoffen jedenfalls sehr grosse Formeln oder hohe Molekulargewichte zukommen; so kann der für Inulin gefundenen Zahl 2176 eine Formel $C_{78}H_{130}O_{65}$ oder $13\,C_6H_{10}O_5$ entsprechen. [EKSTRAND und MAUZELIUS (40) fanden auf diese Weise für Triticin $C_{36}H_{60}O_{30}$, für Graminin $C_{48}H_{80}O_{40}$, für Irisin $C_{98}H_{160}O_{80}$].

Die für Stärke gefundenen ungeheuren Zahlen lassen auf Formeln wie $C_{1200}H_{20\,0}O_{1000}$ schliessen, doch haben solche Schlussfolgerungen recht viel Bedenkliches.

Auch mittelst der Siedepunktsmethode lässt sich die Molekulargrösse bestimmen, indem der Siedepunkt von Wasser durch darin gelöste Stoffe, so auch durch Kohlenhydrate, erhöht wird.

Aehnlich wie bei der Gefriermethode die besprochene Gefrierpunktserniedrigung ist auch die Erhöhung des Siedepunkts umgekehrt proportional der Molekulargrösse der Substanz, und die Erhöhung des Siedepunkts von 100 Grm. Wasser, in welchen das Molekulargewicht in Grammen der betreffenden Substanz gelöst ist, beträgt ca. 5·2° C. Man arbeitet mit verdünnten Lösungen und rechnet auf obige Lösung um.

Es sind von BECKMANN (45) Mannit und Rohrzucker in dieser Hinsicht untersucht, und WILEY (45 b) hat gleichzeitig hierüber gearbeitet.

Vielleicht ist weiter zur Molekulargewichtsbestimmung die mit der Molekulargrösse wechselnde Dampfspannung und folglich Verdunstungsgrösse von Lösungen der betreffenden Stoffe in Aether, Alkohol oder — bei Kohlenhydraten — besonders Wasser zu benutzen. Man vergl. die Abh. von RAOULT (46), TAMMANN (47), WILL und BREDIG (48).

Weiter ist schon früh von DE VRIES (49) zur Ermittelung der Molekulargewichte einiger Zuckerarten eine von ihm angewandte, Plasmolyse genannte, Methode, benutzt, welche darauf beruht, dass die Wirkung, welche Lösungen verschiedener Kohlenhydrate auf die Zusammenziehung des Primordialschlauches von Pflanzenzellen, welche in diese Lösungen eingelegt sind, ausüben, je nach der Molekulargrösse der Zuckerarten verschieden sind.

Die plasmolytische Wirkung steht nämlich im umgekehrten Verhältniss zum Molekulargewicht, und, wenn man die Concentration von Lösungen von Rohrzucker einerseits und von Raffinose andererseits, welche gleiche plasmolytische Wirkungen ausüben, ermittelt, so findet man, dass die Concentration der Raffinoselösung eine grössere ist, als diejenige der Rohrzuckerlösung, und zwar im Verhältniss von 1·7 : 1, und in demselben Verhältniss ist das Molekül der Raffinose grösser als dasjenige des Rohrzuckers.

Ladenburg (50) hat mittelst einer auf Beobachtung der Diffusion durch auf porösem Thon befindliche »künstliche Membranen« beruhenden Methode

für Traubenzucker 194·0,
für Rohrzucker 387·4,

also annähernde Zahlen gefunden.

Ein mit der Methode von de Vries verwandtes Verfahren empfiehlt Löb (51). [S. auch Hamburger (52)]. Man soll in verschieden concentrirte Lösungen der verschiedenen Stoffe aus Pferdeblut abgeschiedene Blutkörperchen bringen und die Concentration ermitteln, bei welcher der Farbstoff des Blutes gerade beginnt, sich aufzulösen, während er in concentrirteren Lösungen der betreffenden Substanz sich gar nicht und in verdünnteren sich vollständig löst. In den so ermittelten Lösungen hat die betreffende Substanz gleiche Verwandtschaft zum Wasser wie der Blutfarbstoff.

Hat man nun mit verschiedenen Stoffen diese betreffenden Concentrationen ermittelt, so hat man hierdurch erfahren, welche Concentrationen der einzelnen Stoffe von gleicher Wirkung gegen Blutfarbstoff sind, d. h. man hat erfahren, welche Lösungen »isotonisch« gegen den Blutfarbstoff und gegen einander sind.

Bei Stoffen von gleicher Natur sind gleiche Anzahlen von Molekülen in Auflösung »isotonisch«, bei Stoffen verschiedener Natur (z. B. bei Salzen einerseits und Zucker andererseits) kommen gewisse Faktoren noch in Betracht.

Synthese von Kohlenhydraten (Handbuch I, pag. 18).

Die Stoffe, mit welchen schon vor mehreren Jahren die Synthese von echten Glycosen versucht worden ist, sind weiter in dieser Hinsicht untersucht worden, und es ist E. Fischer gelungen, sowohl Traubenzucker (Dextrose, Glucose) als auch Fruchtzucker (Lävulose, Fructose) und Mannose von obigen Körpern ausgehend synthetisch zu erhalten.

Der Weg ist lang und complicirt, besonders deshalb, weil zwar bald sich ein Stoff von der Zusammensetzung der Glycosen bildet, aber dieser optisch indifferent ist und nicht die Drehung der Dextrose resp. Lävulose besitzt. Diese indifferente Glycose muss also in ihre

beiden entgegengesetzt drehenden Componenten gespalten werden, und eine der letzteren muss verschwinden.

Leider ist dies Spalten mit den Glycosen selbst zwar möglich, aber ohne Nutzen, denn die gewünschten Zuckerarten (Dextrose oder Lävulose der Pflanzen) verschwinden hierbei. Wohl aber ist Spaltung mit Gewinnung der gewünschten Produkte möglich bei den Säuren, welche sich von den Glycosen ableiten, aus letzteren gebildet und in letztere wieder umgewandelt werden können.

Der Weg zu den optisch aktiven wahren Glycosen der Natur ist also die Herstellung von:

a) der inaktiven Glycose

b) der inaktiven Säure (Glyconsäure).

c) Spaltung der inaktiven Säure in ihre Componenten, d- und l-Säure.

d) Entfernung von resp. d- oder l-Säure, so dass l- oder d-Säure bleibt.

e) Rückführung der Säure in die Glycose.

Complicirt wird weiter die Sache durch die Nothwendigkeit, die zuerst entstandene inaktive Glycose durch Ueberführung in Mannit und Rückführung in eine andere inaktive Glycose, welche sich besser als die erste zu der Umwandlung in Säure eignet, umzuwandeln [Siehe den Vortrag von E. Fischer (53)].

Es ist, um diese complicirten Synthesen verständlich zu machen, nöthig, weiter auszugreifen, und die von E. Fischer in die Wissenschaft eingeführten Methoden zur Umwandlung sowie zur Abscheidung der Glycosen näher darzulegen.

Diese Methoden umfassen

a) die Oxydations- und Reductionsvorgänge in der Zuckergruppe,

b) die Reactionen mit Phenylhydrazin und

c) die Umwandlungen von Säuren in andere isomere Säuren durch Erhitzen mit organischen Basen wie Chinolin und Pyridin.

I. Oxydations- und Reductionsvorgänge in der Zuckergruppe.

Mannit, Glucose, Gluconsäure, Glucuronsäure, Zuckersäure bilden eine Reihe mit zunehmendem Sauerstoffgehalt, und von Dulcit und Galactose, von Mannose, Rhamnose etc. existiren analoge Reihen (s. u.).

$C_6H_{14}O_6$, Mannit, Dulcit etc. gehen durch Oxydation mit Salpetersäure über in

$C_6H_{12}O_6$, Glycosen (Mannose, Galactose), diese gehen durch Oxydation mit Brom über in

$C_6H_{12}O_7$, Glyconsäuren (Mannonsäure, Galactonsäure), diese gehen durch weitere Oxydation über in

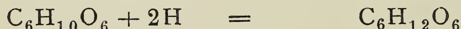
$C_6H_{10}O_8$, Zuckersäuren (Schleimsäure etc.).

Die Zuckersäuren und Glyconsäuren gehen andererseits durch Reduction mit Natriumamalgam in die Glycosen über, und letztere weiter in die Mannite.

Hier ist besonders wichtig, dass E. Fischer (54) gefunden hat, dass die ein- und zweibasischen Säuren der Zuckergruppe, so die Glyconsäuren (Gluconsäure, Mannonsäure) und die Zuckersäuren (Zuckersäure, Schleimsäure) durch Natriumamalgam bei Gegenwart von Schwefelsäure, also in saurer Lösung, reducirt werden, ohne Zusatz von Schwefelsäure, also in neutraler Lösung, dagegen nicht. Es kommt dies daher, dass nicht die Salze der Säuren oder die Säuren selbst, wohl aber ihre zum Theil von selbst beim Stehen, zum Theil erst beim Erhitzen entstehenden Lactone die Reductionswirkung erleiden.

So entsteht z. B. aus

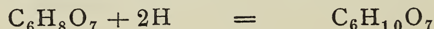
Gluconsäurelacton   Glucose (Traubenzucker)



$$C_6H_{10}O_6 + 2H = C_6H_{12}O_6$$

und aus

Zuckersäurelacton   Glucuronsäure



$$C_6H_8O_7 + 2H = C_6H_{10}O_7$$

Wird dann die Reduction in alkalischer Lösung fortgesetzt, so entsteht aus der Aldehydgruppe COH die Gruppe CH_2OH, und so aus

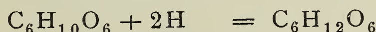
Glucuronsäure Gulonsäure



$$C_6H_{10}O_7 + 2H = C_6H_{12}O_7$$

und aus dem aus dieser in saurer Lösung entstehenden Gulonsäurelacton entsteht mit Natriumamalgam in saurer Lösung Gulose

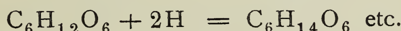
Gulonsäurelacton Gulose



$$C_6H_{10}O_6 + 2H = C_6H_{12}O_6$$

ferner in alkalischer Lösung aus

Gulose Mannit



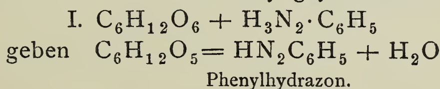
$$C_6H_{12}O_6 + 2H = C_6H_{14}O_6 \text{ etc.}$$

Ausserordentlich werden diese Reductionen mit Natriumamalgam durch beständiges Schütteln, sowie auch durch grosse Reinheit des Quecksilbers, welches zur Bereitung des Natriumamalgams diente, befördert (55, 56).

II. Phenylhydrazin-Reactionen.

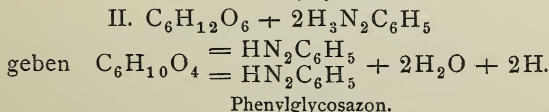
Weiter ist erforderlich, die Reactionen mit Phenylhydrazin, welche zu Isolirung, Charakterisirung und auch Synthese der Kohlenhydrate in Betracht kommen, hier ausführlicher darzulegen.

Wie früher (Handbuch I, pag. 57) angegeben, liefern die Glycosen mit 1 Mol. Phenylhydrazin in der Kälte Glycosephenylhydrazon, mit 2 Mol. Phenylhydrazin in der Wärme Phenylglycosazon.



$$\text{I. } C_6H_{12}O_6 + H_3N_2 \cdot C_6H_5$$
$$\text{geben } C_6H_{12}O_5 = HN_2C_6H_5 + H_2O$$

Phenylhydrazon.



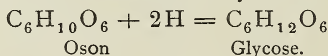
$$\text{II. } C_6H_{12}O_6 + 2H_3N_2C_6H_5$$
$$\text{geben } C_6H_{10}O_4 \begin{matrix} = HN_2C_6H_5 \\ = HN_2C_6H_5 \end{matrix} + 2H_2O + 2H.$$

Phenylglycosazon.

Das Phenylhydrazon (kurz gesagt Hydrazon) und das Phenylglycosazon (kurz Osazon) werden durch concentrirte Salzsäure zersetzt. Indem beim Hydra-

zon H_2O und beim Osazon $2H_2O$ in Action treten, wird mittelst der H_2 derselben aus dem Rest $HN_2C_6H_5$ Phenylhydrazin zurückgebildet, welches sich mit der Salzsäure als schwerlösliches salzsaures Phenylhydrazin abscheidet. Der Sauerstoff des Wassers geht an den Glycoserest und bildet im Falle des Hydrazons aus $C_6H_{12}O_5$ die Glycose, $C_6H_{12}O_6$, zurück, im Falle des Osazons dagegen entsteht nicht die Glycose wieder, denn es treten zwar die beiden Sauerstoffatome, aber nicht der bei der Osazonbildung abgespaltene Wasserstoff an den Rest $C_6H_{10}O_4$. So entsteht $C_6H_{10}O_6$, d. h. Glycose — 2H, und somit eine Serie bis jetzt nicht krystallisirt erhaltener Stoffe, welche FISCHER «Oson» nennt (zuerst hatte er sie »Oxyglycose« genannt, weil $C_6H_{10}O_6$ unter Zurechnung von Wasser zu $C_6H_{12}O_7$ wird).

Die Osone sind den Glycosen ähnlich, sie reduciren FEHLING'sche Lösung und geben sehr leicht die betr. Osazone. Mit Zinkstaub und Essigsäure nehmen sie 2 At. Wasserstoff auf und werden zu Glycose.



$$C_6H_{10}O_6 + 2H = C_6H_{12}O_6$$

Oson Glycose.

Da nun die Hydrazone oder Osazone mancher Glycosen in Wasser schwer löslich sind, so werden sie zur Abscheidung der Glycosen benutzt.

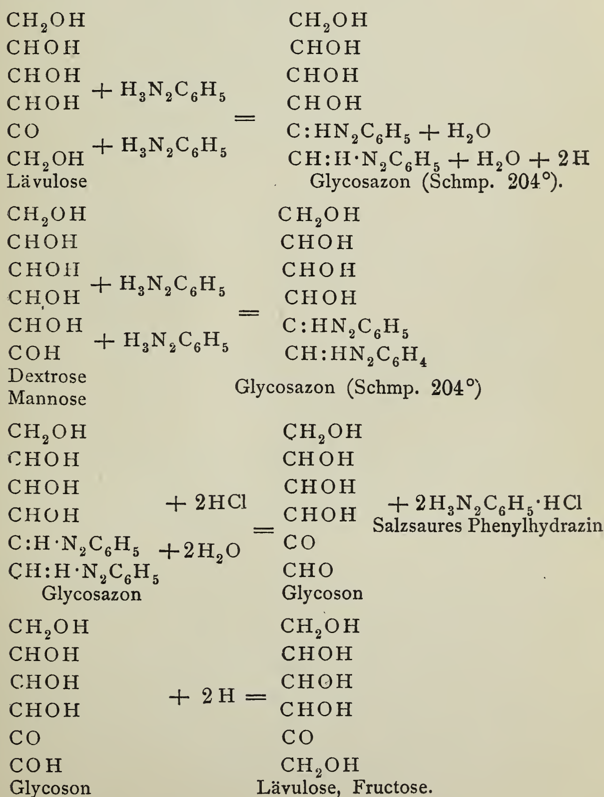
Das Hydrazon wird darauf mit Salzsäure in salzsaures Phenylhydrazin und Glycose, das Osazon mit Salzsäure in salzsaures Phenylhydrazin und Oson umgewandelt, und aus letzterem wird die Glycose durch Hydrogenisation regenerirt.

Hier zeigt sich nun die merkwürdige Thatsache, dass zwar bei der Bildung der Hydrazone keine Complikation stattfindet, bei derjenigen der Osazone dagegen Vorgänge sich zeigen, welche bewirken, dass aus drei verschiedenen Glycosen (Glucose, Lävulose, Mannose) sich ein und dasselbe Osazon (Glycosazon)

bildet. Dies liefert nachher nur ein Oson und eine Glycose, welche sich als Lävulose (Fructose) erwiesen hat.

Das Fällen von Dextrose und von Mannose mit Phenylhydrazin in der Wärme und das Zersetzen der Osazone liefert also Lävulose, und folglich bewirkt man auf diese Weise eine Umwandlung von Dextrose und Mannose in Lävulose.

Folgende Formeln werden dies in FISCHER's Sinne repräsentiren:



$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ CHOH \\ CHOH \\ CHOH \\ CO \\ CH_2OH \end{array} \begin{array}{l} + H_3N_2C_6H_5 \\ + H_3N_2C_6H_5 \end{array} = \begin{array}{l} CH_2OH \\ CHOH \\ CHOH \\ CHOH \\ C:HN_2C_6H_5 + H_2O \\ CH:H \cdot N_2C_6H_5 + H_2O + 2H \end{array}$$

Lävulose — Glycosazon (Schmp. 204°).

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ CHOH \\ CHOH \\ CHOH \\ CHOH \\ COH \end{array} \begin{array}{l} + H_3N_2C_6H_5 \\ + H_3N_2C_6H_5 \end{array} = \begin{array}{l} CH_2OH \\ CHOH \\ CHOH \\ CHOH \\ C:HN_2C_6H_5 \\ CH:HN_2C_6H_4 \end{array}$$

Dextrose Mannose — Glycosazon (Schmp. 204°)

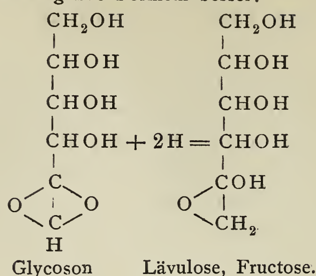
$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ CHOH \\ CHOH \\ CHOH \\ C:H \cdot N_2C_6H_5 \\ CH:H \cdot N_2C_6H_5 \end{array} \begin{array}{l} + 2HCl \\ + 2H_2O \end{array} = \begin{array}{l} CH_2OH \\ CHOH \\ CHOH \\ CHOH \\ CO \\ CHO \end{array} + 2H_3N_2C_6H_5 \cdot HCl$$

Glycosazon — Glycoson — Salzsaures Phenylhydrazin

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ CHOH \\ CHOH \\ CHOH \\ CO \\ COH \end{array} + 2H = \begin{array}{l} CH_2OH \\ CHOH \\ CHOH \\ CHOH \\ CO \\ CH_2OH \end{array}$$

Glycoson — Lävulose, Fructose.

Vielleicht sind folgende Formeln besser:



Glycoson Lävulose, Fructose.

MAQUENNE (57) hat bestimmt, wie viel Osazon die Zuckerarten geben, wenn man 1 Grm. Zucker mit 100 Cbcm. Wasser und 5 Cbcm. einer Lösung von je 40 Grm. Phenylhydrazin und Eisessig zu 100 Cbcm. eine Stunde lang im Wasserbade kocht.

1 Grm. folgender Zucker	gaben Osazon
Sorbose	0·82 Grm.
Fructose	0·70 „
Xylose	0·40 „
Glucose	0·32 „
Arabinose	0·27 „
Galactose	0·23 „
Rhamnose kryst.	0·15 „
Milchzucker kryst.	0·11 „
Maltose	0·11 „

E. FISCHER (58) sowie PANORMOFF (59) erhielten bei $1\frac{1}{2}$ stündigem Erhitzen bei Glucose 85—90—99% der Glucose an Osazon. LINTNER und DÜLL (44a) erhielten aus 1 Grm. Lävulose 1·6 Grm. Osazon.

Ferner mag hier darauf aufmerksam gemacht werden, dass die Schmelzpunkte der Osazone und Hydrazone von FISCHER (60) stets bei schnellem Erhitzen (z. B. von 20° bis 195° 3 Min.) bestimmt sind. Erhitzt man langsam, so können, wie BEYTHIEN und TOLLENS (61) und auch MAQUENNE (62) angeben, die Schmelzpunkte bis 20° zu niedrig gefunden werden.

III. Umwandlung von Säuren in einander durch Erhitzen mit organischen Basen (Chinolin, Pyridin).

Ebenso wichtig wie die Phenylhydrazinfällungen und die Umwandlung einiger Glycosen in andere mit Hilfe des Durchganges durch das Osazon ist die Umwandlung verschiedener Säuren, welche der einen Glycose angehören, in Isomere, welche zu einer anderen Glycose gehören, denn man muss, da man aus den Glycosen zu den betreffenden Säuren und aus den Säuren zu den betreffenden Glycosen gelangen kann, hierdurch auch den Grund zur Umwandlung in eine andere Glycose gelegt haben, weil die Umwandlung der einen Säure in die andere bewirkt, dass aus der letzteren ein anderer Zucker entsteht als derjenige, von dem man ausgegangen ist.

Diese Umwandlung der Säuren geschieht auf Wegen, welche durch die Untersuchungen von PASTEUR über die Umwandlung optisch aktiver Stoffe in andere gezeigt sind.

Man bewirkt sie durch Erhitzen der Säuren mit Chinolin oder Pyridin auf ziemlich hohe Temperatur, so wird z. B. die der Mannose angehörende Mannonsäure, $C_6H_{12}O_7$, theilweise in die isomere Gluconsäure, welche der Glucose angehört, umgewandelt, und andererseits wird, falls man Gluconsäure mit Chinolin erhitzt, diese ebenfalls theilweise in Mannonsäure übergeführt.

In beiden Fällen entsteht also dasselbe Gemenge, in welchem die Produkte im Gleichgewichte sind. Dieses Gemenge lässt sich in seine Bestandtheile trennen, indem man durch Zusatz von Baryt das Chinolin oder Pyridin abscheidet und letztere dann durch Einleiten von Wasserdampf forttreibt, darauf den Baryt entfernt und die beiden Säuren an Brucin bindet. Es krystallisirt dann

das mannonsaure Brucin aus, während das gluconsaure Brucin in Lösung bleibt.

Hat man es in anderen Fällen mit Glycosen zu thun, welche durch Compensation inaktiv sind, d. h. aus einem Gemenge oder auch einer sehr losen Verbindung von rechts- und linksdrehender Substanz bestehen, so kann man diese trennen, indem man sie durch Oxydation in ein inaktives Gemenge von Monosäuren der Glycosen (Glyconsäuren) umwandelt, dies in seine Bestandtheile trennt, indem man z. B. durch Zusatz von Strychnin die Strychninsalze bildet und diese durch Krystallisation trennt. Durch Reduction der getrennten Säuren auf die oben angegebene Weise erhält man dann die betreffenden Glycosen, und durch systematisch fortgesetzte derartige Umwandlungen kann man schliesslich jede aktive oder inaktive Glycose in jede andere umwandeln.

E. Fischer hat eine Reihe derartiger Umwandlungen ausgeführt, besonders aber dieselben bei der oben berührten Synthese von Kohlenhydraten aus anderen einfacher zusammengesetzten Stoffen benutzt (53, 53a).

IV. Synthese von wahren Glycosen (Hexosen) aus Substanzen mit weniger Kohlenstoff.

Früher (Handbuch I, pag. 18) ist angegeben, dass optisch inaktive, nicht krystallisirende, aber stark reducirende Stoffe auf dreierlei Weise erhalten worden sind,

a) aus Formaldehyd mit alkalischen Stoffen,

b) aus Acroleïnbromid mit Barytwasser,

c) aus durch Bleioxyd und Brom oxydirtem Glycerin, welches die sogen. »Glycerose«, d. h. nach Fischer ein Gemenge von Glycerinsäurealdehyd, $\begin{matrix} CH_2OH \\ CHOH \\ COH \end{matrix}$,

und Dioxyaceton, $\begin{array}{l}CH_2OH\\ CO\\ CH_2OH\end{array}$ enthält. Die so hergestellten Syrupe geben mit Phenylhydrazin Niederschläge, aus welchen Fischer die Osazone der α-Acrose und der β-Acrose abgeschieden hat [s. auch Grimaux (63)]. Neuerdings hat Stone (64) etwas eines bei 200° schmelzenden Osazons und eines gährungsfähigen Zuckers aus in alkalischer Lösung elektrolytisch oxydirtem Glycerin erhalten [s. auch Dehn (3a), pag. 3197].

Nach neueren Forschungen Fischer's (53) ist das aus obigen Syrupen erhaltene α-Acrosazon i-Glycosazon, d. h. es derivirt (ausser von i-Glucose und i-Mannose) von der i-Fructose, welche aus d- und l-Fructose besteht.

Aus dem obigen Osazon erhält man durch Zersetzung mit Salzsäure das i-Glycoson, aus diesem mit Zinkstaub und Essigsäure die i-Fructose (i-Lävulose).

Um von der i-Fructose zu der d-Fructose, d. h. der gewöhnlichen Lävulose, zu gelangen, giebt es bis jetzt keinen einfachen Weg, da es nicht möglich ist, das obige Gemenge (resp. die lose Verbindung) so zu zerlegen, dass man d-Fructose erhält.

Wohl aber kann man hieraus durch Oxydation Säuren herstellen, diese in die d- und l-Modifikation trennen und dann die getrennten beiden Säuren einzeln in die entsprechenden Glycosen umwandeln.

Um aus i-Fructose zu einer Säure mit C_6 zu gelangen, hat E. Fischer (da die Fructose bei direktem Oxydiren mit Brom oder Salpetersäure unter Kohlenstoffabspaltung zerfällt), dieselbe mit Natriumamalgam erst in i-Mannit umgewandelt, und dann aus diesem mit verdünnter Salpetersäure i-Mannose erhalten, welche als Hydrazon isolirt worden ist. Die rein erhaltene i-Mannose gab bei der Oxydation mit Brom i-Mannonsäure.

Um zu den aktiven Mannonsäuren zu gelangen, hat FISCHER die Krystallisation der Strychnin- und der Morphinsalze benutzt; denn l-Mannonsaures Strychnin und d-Mannonsaures Morphin sind schwerer löslich als ihre Isomeren.

Die aus den Strychnin- oder Morphinsalzen abgeschiedenen Säuren liefern dann mit Natrumamalgam und Schwefelsäure resp. d-Mannose und l-Mannose. d-Mannose ist die gewöhnliche Mannose und identisch mit der aus Steinnüssen, Salep oder Mannit gewonnenen (s. u.).

Um zur synthetischen d-Fructose, d. h. zur gewöhnlichen Lävulose, zu gelangen, ist aus der d-Mannose das Osazon hergestellt, aus diesem mit Salzsäure das Oson, und aus dem letzteren mit Zink und Essigsäure die betreffende Glycose, diese hat sich identisch mit d-Fructose, d. h. der gewöhnlichen linksdrehenden Lävulose aus Inulin oder Invertzucker erwiesen.

Weitläufiger noch ist der Weg zum Traubenzucker oder der Dextrose (d-Glucose nach FISCHER).

Um diesen zu erhalten, ist die theilweise Umwandlung der d-Mannonsäure in d-Gluconsäure mittelst Erhitzen mit Chinolin benutzt worden.

Die d-Gluconsäure ist dann mit Natriumamalgam in saurer Lösung in d-Glucose, d. h. den wahren rechtsdrehenden, gährungsfähigen Traubenzucker (Dextrose) umgewandelt worden.

In Kürze lässt sich das eben Angeführte im Folgenden wiederholen.

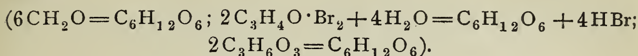
A. Substanzen, welche sich in $C_6H_{12}O_6$ umwandeln lassen, sind:

a) Formaldehyd, CH_2O. Aus Methylalkohol durch Oxydation.

b) Acroleïnbromid, $C_3H_4O \cdot Br_2$.

c) Glycerinoxydationsprodukte (Glycerose und Glycerinsäurealdehyd), $C_3H_6O_3$.

Aus Formaldehyd und auch aus den übrigen genannten Substanzen entsteht mit alkalischen Stoffen (Kalk, Magnesia, Baryt, Bleioxyd) z. Thl. bei gelinder Erwärmung als Gemenge von reducirenden Zuckern die sogen. Formose Löw's oder das Methylenitan



$$(6\,CH_2O = C_6H_{12}O_6;\ 2\,C_3H_4O \cdot Br_2 + 4\,H_2O = C_6H_{12}O_6 + 4\,HBr;\ 2\,C_3H_6O_3 = C_6H_{12}O_6).$$

Dies Gemenge hält α-Acrose.

B. Isolirung der α-Acrose und Umwandlung derselben in Mannose, Lävulose, Dextrose.

α-Acrosesyrup
(Phenylhydrazin)
|
i-Glycosazon
(Conc. Salzsäure)
|
i-Glycoson
(Zink u. Essigsäure)
|
i-Fructose, inaktive Lävulose
(Natriumamalgam in alkal. Flüssigkeit)
|
i-Mannit
(Oxydation mit Salpetersäure, Fällung als Hydrazon)
|
i-Mannose
(Oxydation mit Brom)
|
i-Mannonsäure

(Krystallisation der Strychnin- resp. Morphinsalze, pag. 36.) — (Erhitzen mit Chinolin. Krystallisation der Brucinsalze.)

- l-Mannonsäure oder Arabinosecarbonsäure.
- d-Mannonsäure
  (Natriumamalgam in saurer Flüssigkeit)
  |
  d-Mannose
  (Phenylhydrazin)
  |
  d-Glycosazon
  (Conc. Salzsäure)
  |
  d-Glycoson
  (Zink u. Essigsäure)
  |
  d-Fructose oder wahre linksdrehende, gährungsfähige Lävulose.
- d-Gluconsäure
  (Natriumamalgam in saurer Flüssigkeit)
  |
  d-Glucose oder wahre rechtsdrehende, gährungsfähige Dextrose.

Bildung der Kohlenhydrate in der Natur.

Ueber die Ursache und den Mechanismus der Bildung von Stärke und Glycosen aus der Kohlensäure der Luft in den Pflanzen durch die Chlorophyll haltenden Zellen der Blätter ist wenig neueres bekannt, nur sind hier die Versuche von BACH (65) zu bemerken, welcher beim Stellen von Wasser mit Kohlensäure an die Sonne bei Gegenwart von Uranacetat die Gegenwart von aktivem Sauerstoff und von Formaldehyd beobachtete; aus letzterem würden dann die Kohlenhydrate entstehen [vergl. auch ERLENMEYER (66)]. Siehe weiter STOHMANN's (67) Ansichten, nach welchen der vorübergehend entstehende Formaldehyd mit vorhandenen Protoplasmastoffen hochcomplicirte Moleküle bildet, bei deren Zerfall dann u. a. Stärke entsteht.

Die in den Blättern sich zeigenden Produkte der Assimilation sind von vielen Pflanzen-Physiologen und Chemikern genau studirt, und hieraus sind Schlüsse auf die stattfindenden Vorgänge gezogen.

Als besonders hübsch möge die neue Arbeit von BROWN und MORRIS (68) über die Chemie und Physiologie der Laubblätter erwähnt werden, in welcher sich eine Uebersicht der ausgedehnten Litteratur über diesen Gegenstand findet [z. B. ARTH. MEYER (69) PRUNT].

Es enthalten die Blätter von Kartoffeln, Sonnenblumen, *Tropaeolum majus* etc. neben Stärke mehr oder weniger an Rohrzucker, Glucose, Fructose, Maltose, und zwar wechseln die Mengen je nach den Tageszeiten und je nachdem die Blätter am Stamme oder aber abgeschnitten, sei es am Lichte, sei es im Dunkeln, aufbewahrt werden. (Pentosen waren nicht vorhanden, s. Pentosen).

Brown und Morris fanden z. B. in den Blättern von *Tropaeolum majus*:

	5 Uhr Morgens gepflückt (Nicht insolirt)		5 Uhr Abends gepflückt (Am Sonnenlicht insolirt)
	a gleich getrocknet %	b 12 Stunden insolirt, dann getrocknet %	c getrocknet %
Stärke	1·23	3·91	4·59
Rohrzucker	4·65	8·85	3·86
Glucose (Dextrose) .	0·97	1·20	0·00
Fructose (Lävulose) .	2·99	6·44	0·39
Maltose	1·18	0·69	5·33
Zucker Sa.	9·79	17·18	9·58

Sie glauben, dass Rohrzucker das erste Assimilationsprodukt der Kohlensäure sei, dieser geht z. Thl. schnell durch den Blattstiel in die Pflanze, ein Theil wird aber in Stärke (entsteht diese aus Rohrzucker oder aber aus intermediär entstandener Dextrose? Tollens) verwandelt, und diese ist dann durch Jod zu entdecken (c).

Ein anderer Theil wird in Dextrose und Lävulose verwandelt, und auch diese wandern schnell in den Stamm.

Wird die Wanderung in den Stamm dadurch gehindert, dass die Blätter abgepflückt sind (b), so häuft sich Rohrzucker an.

Die Stärke, welche entstanden war, wird aber stets durch die in den Blättern nie fehlenden Fermente (nach Brown und Morris Diastase) langsam wieder aufgelöst und in Maltose verwandelt, welche in erheblicher Menge vorhanden ist (a und c).

Im Dunkeln findet bekanntlich keine Assimilation statt, im Gegentheil zeigt sich Oxydation durch die Athmung der Pflanzenblätter, und folglich sind Morgens vor der Sonnenbelichtung (a) weniger Kohlen-

hydrate in dem Blatte vorhanden als Abends, (besonders in dem abgeschnittenen insolirten Blatte (b)) und ebenso ist in Blättern, welche abgeschnitten im Dunkeln bewahrt waren, weniger Kohlenhydrat enthalten, als in frisch abgepflückten, (s. andere Beispiele von Br. und M.). Die Wirkung der Fermente auf die Stärke geht im Dunkeln wie am Tage vor sich und vermindert die Stärke.

In anderen Pflanzen, wie Orchis-Arten, *Allium porrum* [Arth. Meyer (70)] wird keine Stärke sichtbar, wohl aber ist Invertzucker vorhanden, und zuweilen — so in *Yucca filamentosa* — ist Sinistrin (Inulin) als vorübergehend abgelagerter Speicherungsstoff enthalten. S. auch Stärke.

Aus den aus den Blättern fortgeschafften Kohlenhydraten bildet sich dann die Stärke, resp. der Rohrzucker oder das Inulin etc. der Reservestoffbehälter; ob hierbei Umwandlung der Glycosen in einander oder Zerstörung der nicht aus Stärke oder Inulin zu erhaltenden betreffenden Glycosen durch die Athmung oder sonstige Thätigkeit der Pflanze stattfindet, ist ungewiss.

Zu den Synthesen von Kohlenhydraten gehören auch die Erscheinungen, welche auftreten, wenn man abgeschnittene Blätter verschiedener Pflanzen auf oder in Lösungen verschiedener Substanzen legt (s. Handbuch I, pag. 6, 7).

Wie in Lösungen von anderen Kohlenhydraten (68), so bildet sich unter diesen Umständen auch aus Glycerin Stärke. In verdünnten Formaldehydlösungen ist dies nicht der Fall. Der Formaldehyd ist vielmehr den Pflanzen schädlich; wohl aber erfüllen nach Bokorny (71) Spirogyra-Zellen sich in Lösungen von Methylal und von Methylalkohol (72) mit Stärke.

Ausgeschnittene Embryos von Gerste entwickeln sich auf bis 4proc. Lösungen von Rohrzucker und Maltose sehr gut, weniger auf Lösungen anderer Zucker, wie Dex-

trose, Lävulose, Raffinose, kaum auf Galactose, nicht auf Milchzucker, ebenfalls nicht auf Mannit und Glycerin [Brown und Morris (73)].

Synthese kohlenstoffreicherer Zuckerarten aus einfacheren.

Mit Erfolg ist von E. Fischer diese Synthese durch Combination der von Kiliani (74) eingeführten Addition von Blausäure an Zuckerarten und Ueberführung der Additionsprodukte in kohlenstoffreichere Zucker-Carbonsäuren mit Fischer's Reduction der (durch Erhitzen in Lactone übergeführten) Säuren mittelst Natriumamalgams in saurer Lösung ausgeführt, s. pag. 30. (Die Addition von Blausäure wird nach Kiliani (75) durch Zugabe von wenig Ammoniak sehr erleichtert).

So ist z. B. aus Arabinose, $C_5H_{10}O_5$, durch Blausäureaddition die Arabinose-Carbonsäure (l-Mannonsäure), $C_6H_{12}O_7$, und aus deren Lacton, $C_6H_{10}O_6$, durch Wasserstoffaddition die l-Mannose, $C_6H_{12}O_6$, erhalten (76).

Wie Fischer bemerkt, entstehen hierbei 2 stereoisomere Produkte, so neben l-Mannonsäure auch l-Gluconsäure, und diese beiden Säuren liefern dann 2 stereoisomere Zucker, nämlich die l-Mannose und die l-Glucose.

Diese beiden Produkte entstehen häufig in sehr ungleichen Mengen, so dass man zuweilen nur eins gewinnen kann, und je nach der Temperatur schwanken die zu erhaltenden Mengen bedeutend.

Lässt man nun auf die so erhaltenen an Kohlenstoff reicheren Zuckerarten wieder Blausäure wirken, so führt man wieder Kohlenstoff ein, und die so erhaltene Säure liefert den um noch ein Kohlenstoffatom reicheren Zucker (oder es liefern vielmehr die beiden entstandenen Säuren 2 Isomere). Durch Wiederholung der obigen Operationen gelangt man dann zu Zuckerarten, welche 3 Atome Kohlenstoff mehr als das Ausgangsmaterial enthalten.

E. FISCHER hat diese Operationen ausser an der Arabinose und Xylose an der Mannose, der Galactose, der d-Glucose, der Rhamnose, der Fructose und ganz neuerdings der Galactose ausgeführt und auf diese Weise z. B. aus der Glucose, $C_6H_{12}O_6$, die Glucose-Carbonsäure oder Heptonsäure, $C_7H_{14}O_8$, und aus dieser die Heptose, $C_7H_{14}O_7$, erhalten.

Ferner aus der Heptose die Octonsäure, $C_8H_{16}O_9$, und Octose, $C_8H_{16}O_8$. Endlich die Nononsäure, $C_9H_{18}O_{10}$, und Nonose, $C_9H_{18}O_9$.

Nach der Herkunft aus Glucose, Mannose etc. werden die so erhaltenen Substanzen mit den Vorsilben Gluco-, Manno-, Gala-, Rhamno- etc. versehen, z.B. Gluco-Octonsäure, Manno-Heptose, Rhamno-Heptonsäure (s. über diese Benennung bei Rhamnose), Gala-Heptose etc., und man sieht, welche Mannigfaltigkeit diese Art der Synthese bietet.

Synthese complicirterer Gruppen durch Combination von Glycosen mit einander.

Andere Arten der Synthese betreffen das Combiniren verschiedener oder auch derselben schon vorgebildeten Kohlenhydratgruppen mit einander, so dass Complexe höheren Grades entstehen. In dieser Hinsicht ist neuerdings die Synthese der Isomaltose von E. FISCHER (77) zu verzeichnen, welche aus Dextrose mit concentrirter Salzsäure entsteht und durch Behandeln mit Hefe, wobei noch vorhandene Dextrose weggährt, sowie mittelst des Osazons, welches heiss löslicher als kalt ist, gereinigt wird. [s. ferner die Bildung von WOHL's Lävulosin (78)].

Solches Combiniren verschiedener C_6-Gruppen (oder auch anderer) zu höheren Complexen mag mehrfach vorkommen und z. Thl. die Ursache sein, dass unvorsichtig oder lange mit Säuren behandelte Zuckerarten zuweilen schlecht krystallisiren oder auch deren Lösungen ihre Polarisation

ändern, indem diese entstandenen Beimengungen ihren Einfluss äussern. WOHL (78) bezeichnet diese Erscheinung, welche der Hydrolyse oder Trennung in Einzelgruppen unter Wasseraufnahme gerade entgegengesetzt ist, mit dem Namen »Reversion« als Gegensatz zu der Hydrolyse oder »Inversion« des Rohrzuckers, und HERMANN sowie E. SCHULZE (79) benutzen den Namen »hydrolytische Synthese«. [Ich habe früher von »synthetischen« oder »componirenden Fermenten« gesprochen (Handbuch I, pag. 165)].

Eine von BALLO (80) angegebene Synthese, die Entstehung von Isoarabinsäure, $C_6H_{10}O_5$, beim Erhitzen von Weinsäure mit Eisenvitriol in wässriger Lösung ist von SCHEIBLER und MITTELMAYER (81), sowie von CONRAD (82) als unbegründet erwiesen; es entsteht zwar eine von der Weinsäure verschiedene Säure, deren Salze, speciell das Calciumsalz, leichter löslich sind als die Tartrate, die Säure geht aber sehr leicht in Weinsäure wieder über und ist wahrscheinlich eine durch Zusammenlegen mehrerer Moleküle Weinsäure entstandene Anhydrid- oder Lactonsäure.

Ueber die **Verbrennungswärme der Kohlenhydrate** (Handbuch I, pag. 28) haben in den letzten Jahren neben Anderen BERTHELOT und seine Mitarbeiter und besonders STOHMANN (83) gearbeitet. Die neuen Zahlen sind folgende:

Substanz	cal. f. 1 Grm.	Cal. (1 Cal. = 1000 cal.) für 1 Mol. in Grm.
Arabinose, $C_5H_{10}O_5$ . . .	3722 (ST.) 3714 (B.)	558·3 (ST.) 557·1 [B. (84)]
Xylose, $C_5H_{10}O_5$	3746 (ST.) 3740 (B.)	561·9 (ST.) 560·7 (B.)
Rhamnose, $C_6H_{12}O_5$ . .	4379·3 (ST.)	718·5 (ST.)
Rhamnose (kryst.) $C_6H_{12}O_5$ + H_2O	3909·2 (ST.)	711·8 (ST.)

Substanz	cal. f. 1 Grm.	Cal. (1 Cal. = 1000 cal.) für 1 Mol. in Grm.
Fucose, $C_6H_{12}O_5$	4340·9 (St.)	712·2 (St.)
Dextrose, $C_6H_{12}O_6$ . . .	3742·6 (St.)	673·7 (St.)
		677·2 [B. (85)].
Galactose $C_6H_{12}O_6$	3721·5 (St.)	669·9 (St.)
Lävulose, $C_6H_{12}O_6$ . . .	3755 (St.)	675·9 (St.)
Sorbose, $C_6H_{12}O_6$ . . .	3714·5 (St.)	668·6 (St.)
Rohrzucker, $C_{12}H_{22}O_{11}$.	3955·2 (St.)	1352·7 (St.)
Milchzucker, $C_{12}H_{22}O_{11}$.	3951·5 [St. (86)]	
Milchzucker, $C_{12}H_{22}O_{11}$ + H_2O	3736·8 (St.)	1345·2 (St.)
		1340·6 [Gibson (86)]
Maltose, $C_{12}H_{22}O_{11}$ . .	3949·3 (St.)	1350·7 (St.)
Maltose, $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$	3721·8 (St.)	1339·8 (St.)
Trehalose (anhydr.) $C_{12}H_{22}O_{11}$	3947·0 (St.)	1349·9 (St.)
Trehalose (kryst.), $C_{12}H_{22}O_{11}$ + $2H_2O$	3550·3 (St.)	1345·3 (St.)
Raffinose (anhydr.) $C_{18}H_{32}O_{16}$	4020·8 (St.)	2026·5 (St.)
	4020 (B.)	2026·1 [B. (84)].
Raffinose (kryst.), $C_{18}H_{32}O_{16}$ + $5H_2O$	3400·2 (St.)	2019·7 (St.)
Melezitose (anhydr.) $C_{18}H_{34}O_{17}$	3913·7 (St.)	2043·0 (St.)
Cellulose, $(C_6H_{10}O_5)x$ . .	4185·4 (St.)	678·0 (St.)
		673·1 [Gottlieb (87)]
		680·4 [B. (88)]
Stärke, $(C_6H_{10}O_5)x$ . . .	4182·5 (St.)	677·5 (St.)
		675·6 (Gibson)
Dextran, $(C_6H_{10}O_5)x$ . .	4112·3 (St.)	666·2 (St.)
Inulin, $C_{36}H_{62}O_{31}$ . . .	4133·5 (St.)	4092·1 (St.)
Glycogen (89), $(C_6H_{10}O_5)x$	4190·6 (St.)	678·9 (St.)
Erythrit, $C_4H_{10}O_4$ . . .	4132·3 (St.)	504·1 (St.)
		502 (Louguinine)
		502·6 [B. (84)]
Arabit, $C_5H_{12}O_5$	4024·6 (St.)	612·0 (St.)
Mannit, $C_6H_{14}O_6$ . . .	3997·8 (St.)	729·9 (St.)
		720·5 (Gibson)
Dulcit, $C_6H_{14}O_6$	3975·9 (St.)	723·9 (St.)

Substanz	cal. f. 1 Grm.	Cal. (1 Cal. = 1000 cal.) für 1 Mol. in Grm.
Perseït, $C_7H_{16}O_7$	3942·5 (St.)	836·1 (St.)
Quercit, $C_6H_{12}O_5$ . . .	4293·6 (St.)	704·4 (St.)
		710·4 [B. (90)
Inosit, $C_6H_{12}O_6$	3679·6 (St.)	662·3 (St.)
		665·5 (St.)
Saccharin, $C_6H_{10}O_5$ . . .	4055·0 (St.)	656·9 (St.)

Die molekulare Verbrennungswärme der wasserfreien Substanzen ist nach Stohmann stets grösser als diejenige der wasserhaltigen Stoffe, z. B.

		Differenz
Rhamnoseanhydrid .	718·5 Cal.	6·7 Cal.
Rhamnosehydrat . .	711·8 „	

Ebenso ist die molekulare Verbrennungswärme complicirter Zuckerarten grösser als die Summe der Daten der Componenten z. B.

			Differenz
Rohrzucker		1352·7 Cal.	
Dextrose	673·7	1349·6 „	3·1 Cal.
Lävulose	675·9		

Hiernach wäre die hydrolytische Spaltung eine exothermische Reaction, d. h. sie ginge unter Abgabe von Wärme vor sich.

Gährung.

Das sehr wichtige Gebiet der Gährung der Zuckerarten ist in neuerer Zeit systematisch bearbeitet worden.

Es sind nicht nur die gewöhnliche Bierhefe, sondern auch andere Modifikationen von *Saccharomyces Cerevisiae*, sowie *Saccharomyces ellipsoïdeus, apiculatus* etc. auf ihr Verhalten zu verschiedenen Zuckerarten geprüft. Eine Zusammenstellung der älteren Litteraturangaben geben Stone und Tollens (91), solche der neueren Beobachtungen Hansen u. A., Jörgensen (92) und besonders E. Fischer (93). S. a. Delbrück (93 a).

E. FISCHER und THIERFELDER (93) haben 12 verschiedene reingezüchtete Hefenarten auf 19 bis 20 verschiedene synthetische und natürliche Zuckerarten und synthetische »Glycoside« wirken lassen und gefunden, dass ausser der am leichtesten gährenden d-Glucose (Traubenzucker) auch die d-Mannose, d-Galactose und d-Fructose (Lävulose) und ferner Rohrzucker und Maltose sehr leicht und (mit Ausnahme von *Saccharomyces membranaefaciens)* mit allen oder fast allen Hefenarten vergähren. Ebenso sind Glycerose und Mannononose, also einige Zuckerarten mit C_3 und C_9 gährfähig (Gluconononose dagegen nicht). Die anders als die genannten Zuckerarten configurirten Zucker dagegen, besonders die l-Modifikationen der genannten, ferner l-Arabinose, Talose, Sorbose, Rhamnose, Glucoheptose, Glucooctose und die Glycoside (ausser dem Methyl- und Aethylglucosid, welche schwach gähren) zersetzen sich nicht mit Hefe.

Milchzucker gährt nicht mit den gewöhnlichen Hefen, dagegen mit besonderen, als »Milchzuckerhefe« von E. FISCHER, DUCLAUX, ADAMETZ u. A. beschriebenen Hefearten.

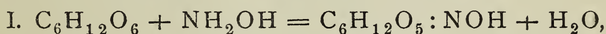
Bei allen Gährungsversuchen ist erforderlich, ausser für angemessene Temperatur und für kräftige Hefe (frische Bierhefe wirkt im allgemeinen besser, als gewöhnliche Presshefe, ebenfalls neue reingezüchtete Hefen der betreffenden Versuchsstationen) auch für gute Hefennahrung zu sorgen. Als solche können Ammoniaksalze, Fleischextrakt, Pepsin, Asparagin dienen, am einfachsten jedoch das von PASTEUR schon angewandte filtrirte Hefedecoct, welches alles zur Entwicklung der Hefe nöthige enthält (91).

Von Versuchen mit anderen Gährungsorganismen sind u. A. die Untersuchungen von KERRY und FRÄNKEL (94) anzuführen, wonach mit den Bacillen des »malignen

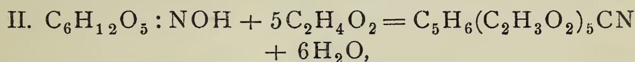
Oedems« aus verschiedenen Zuckerarten, sowie aus gelöster Stärke und »Tannencellulose« Milchsäure, verschiedene Alkohole, Buttersäure etc. entstehen.

Abbau der Glycosen.

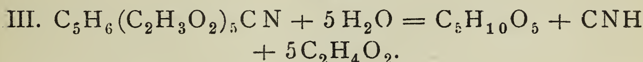
Sowie es gelungen ist, durch Blausäureaddition von einer Glycose mit geringerer Anzahl von Kohlenstoffatomen zu solchen mit mehr Kohlenstoff zu gelangen, so scheint es zu gelingen, durch successive Fortnahme von je 1 At. Kohlenstoff von solchen mit 6 At. Kohlenstoff zu solchen mit 5, 4 etc. At. C zu gelangen, indem man nach Wohl (95) mittelst Hydroxylamins das Glycosoxim herstellt, dies erst acetylirt (wobei zugleich die Gruppe CH = NOH in CN übergeht und also ein Cyanür oder das Nitril einer pentacetylirten Glyconsäure entsteht), und dann zersetzt. Hierbei entsteht 1 Mol. Cyanwasserstoff, wodurch 1 At. Kohlenstoff der Glycose fortgeführt wird, und aus dem Rückstand lässt sich die nächst niedere Glycose isoliren.



$$\text{I. } C_6H_{12}O_6 + NH_2OH = C_6H_{12}O_5 : NOH + H_2O,$$



$$\text{II. } C_6H_{12}O_5 : NOH + 5C_2H_4O_2 = C_5H_6(C_2H_3O_2)_5CN + 6H_2O,$$



$$\text{III. } C_5H_6(C_2H_3O_2)_5CN + 5H_2O = C_5H_{10}O_5 + CNH + 5C_2H_4O_2.$$

Die Reaction ist von Wohl mit Glucose (Traubenzucker) ausgeführt. Aus 25 Grm. Glucosoxim, 25 Grm. Natriumacetat, 100 Grm. Essigsäureanhydrid erhält man das obige Cyanacetat oder das Pentacetylgluconsäurenitril (s. o. II. u. III.), und aus diesem mit Kalilauge oder mit Salzsäure die Pentose in unreinem Zustande. Besser versetzt man das Cyanacetat mit ammoniakalischer Silberoxydlösung, so entstehen Cyansilber und Acetamid, und die entstehende Pentose bleibt mit Acetamid verbunden. Um dies Acetamid zu zersetzen, erhitzt man mit verdünnter Schwefelsäure; nach Entfernung der

Schwefelsäure, der Essigsäure, des Ammoniaks und nach dem Eindampfen krystallisirt die Pentose, und zwar linksdrehende d-Arabinose.

Analoger Weise hat WOHL die gewöhnliche oder l-Arabinose mit Hydroxylamin behandelt und das Oxim nachher acetylirt, er hat so ein Tetracetylarabonsäurenitril und anscheinend eine Tetrose erhalten.

Uebersicht der einzelnen Kohlenhydrate.

Zu den früher bekannten Kohlenhydraten sind einige neue aus Naturprodukten gewonnene gekommen, ferner aber eine beträchtliche Menge synthetisch hergestellter (s. o.), darunter auch solcher, welche nicht C_6, sondern eine andere Zahl von Kohlenstoffatomen besitzen.

Nach E. FISCHER benennt man die Glycosen nach der darin enthaltenen Anzahl Kohlenstoffatome (s. o.) und nennt somit die gewöhnlichen Glycosen $C_6H_{12}O_6$ Hexosen, die Körper $C_5H_{10}O_5$ Pentosen, die Körper $C_4H_8O_4$ Tetrosen, $C_7H_{14}O_7$ wird Heptose, $C_8H_{16}O_8$ Octose, $C_9H_{18}O_9$ Nonose genannt. Statt dieser Namen kann man, wenngleich weniger kurz, z. B. die Pentosen auch Pentaglycosen nennen (96).

Die complicirteren Kohlenhydrate, welche mehrere Einzelgruppen mit je 6 At. C enthalten, empfiehlt SCHEIBLER je nach der Zahl der Einzelgruppen biose, triose etc. zu nennen, und ich habe früher von Disacchariden und Polysacchariden im Gegensatze zu den einfachen Glycosen oder Monosacchariden gesprochen. Ich werde letztere Eintheilung im Ganzen beibehalten, jedoch, wenn einem Körper, der sicher nur zwei Einzelglycosen enthält, ein nicht zu langer Name gegeben werden muss, die Benennung biose benutzen, welche Benennung keine Verwechselung zulässt, bei der Benennung »Triose« ist zu bemerken, dass unter Triose die Glycose mit 3 At. Kohlenstoff (Glycerose) jetzt verstanden wird.

Auffindung und Scheidung der Kohlenhydrate durch chemische Reactionen.

Lösliche Kohlenhydrate und speciell Zuckerarten kann man mit Hilfe der von Ihl und Molisch eingeführten Farbenreactionen durch Schichten von den betreffenden mit etwas einer alkoholischen Lösung von α-Naphtol etc. gemischten Lösungen auf concentrirte Schwefelsäure entdecken, und dies ist von Neitzel (97) sogar für quantitative Bestimmungen empfohlen (s. a. Rohrzucker).

Bei der Prüfung auf einzelne Kohlenhydrate benutzt man die besonders von Tollens (98) und seinen Mitarbeitern ausgearbeiteten systematischen Reactionen.

a) Nachweis von Hexakohlenhydrat im allgemeinen.

Wie besonders von Wehmer und Tollens (99) nachgewiesen ist, geben die Hexosen, d. h. die früher als »wahre« Glycosen betrachteten Zuckerarten und die Stoffe, aus welchen sie hydrolytisch entstehen, beim Erhitzen mit Säuren Lävulinsäure, die Pentosen, Eiweissstoffe etc. dagegen geben diese Säure nicht.

Man erhitzt folglich eine nicht zu kleine Menge der betreffenden Substanz (5 bis 20 Grm.) mit 100 Cbcm. 18proc. Salzsäure (spec. Gew. 1·09 bis 1·10) in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben 18 Stunden im kochenden Wasserbade und prüft die vom Humin abfiltrirte Flüssigkeit durch Ausschütteln mit Aether und Herstellen von Zink- und Silbersalz auf Lävulinsäure.

Sehr kleine Mengen von Hexakohlenhydraten werden auf diese Weise nicht entdeckt.

Durch die Lävulinsäurereaction sind Kohlenhydratgruppen nicht nur in vegetabilischen, sondern auch in animalischen Substanzen nachgewiesen, so von Wehmer und Tollens im Knorpel, von Kossel und Neumann (100) in der Adenylsäure aus der Thymusdrüse.

Aus eigentlichen Eiweissstoffen, wie Fibrin etc., ist die Herstellung von Lävulinsäure noch nicht gelungen.

b) Nachweis von Pentosen und Pentakohlenhydraten (101). Dieser geschieht durch Destillation mit 12proc. Salzsäure (1·06 spec. Gew.) und Prüfung des Destillates auf viel Furfurol mittelst Anilinacetates.

Bei Gegenwart von Pentosen oder von Substanzen, welche sie durch Hydrolyse geben, tritt starke Röthung des Anilinacetats ein. Zu bedenken ist hierbei, dass die meisten Zuckerarten Spuren Furfurol liefern, und dass auch Glucuronsäure reichliche Mengen Furfurol giebt. Siehe das Genauere hierüber und über Farbenreactionen mit Phloroglucin und Salzsäure bei Pentose.

c) Nachweis von Glucose (Dextrose) (102). Dieser geschieht durch Oxydation mit Salpetersäure und Prüfung auf Zuckersäure.

5 Grm. der betreffenden Substanz werden mit 25 Cbcm. Salpetersäure von 1·15 spec. Gew. im Wasserbade eingedampft, und der Rückstand wird auf die Fähigkeit, beim Sättigen mit kohlensaurem Kali in der Wärme und Ansäuern mit Essigsäure saures zuckersaures Kalium zu geben, aus welchem man zuckersaures Silber herstellt, geprüft.

E. Fischer hat darauf aufmerksam gemacht, dass ausser der gewöhnlichen d-Glucose auch d-Gulose und Glucuronsäure Zuckersäure liefern, und folglich der obige Schluss etwas eingeschränkt werden muss.

d) Nachweis von Fructose (Lävulose) (103). Hierzu dienen die Seliwanoff'sche Reaction mit Resorcin und Salzsäure (s. Handbuch I, pag. 90), sowie Behandlung der Syrupe mit Alkohol und Aether, welche letzteren vorzugsweise die linksdrehende Fructose lösen (104).

e) Nachweis von Galactose (105). Dieser geschieht durch Oxydation mit Salpetersäure und Prüfung auf

Schleimsäure nach Kent, Rischbieth, Creydt, Hädicke und Tollens (98). 5 Grm. der betreffenden Substanz und 60 Cbcm. Salpetersäure von 1·15 spec. Gew. werden in Bechergläsern von 5·7 Cbcm. Durchmesser, welche sich im Wasserbade befinden, so lange erwärmt, bis die Höhe der Flüssigkeit auf $\frac{1}{3}$ reducirt ist. Am folgenden Morgen hat sich bei Gegenwart von Galactose (oder von Galactosegruppen in complicirten Kohlenhydraten) Schleimsäure abgeschieden, welche mit wenig mehr als 10 Cbcm. Wasser ausgewaschen, bei 100° getrocknet und mit dem Filter gewogen wird.

Auf diese Weise erhält man aus Galactose nahe 75% ihres Gewichtes an Schleimsäure, und zwar einerlei, ob die Galactose als solche vorhanden war, oder ob, wie im Milchzucker oder der Raffinose, Galactosegruppen vorhanden sind.

Ein Abdampfen mit weniger Salpetersäure in Schalen zur Trockne hat Rudolph und Tollens*) zwar nicht ganz schlechte, aber doch weniger gleichmässige Resultate geliefert.

Sind in den zu untersuchenden Stoffen Verunreinigungen vorhanden, welche sich in Salpetersäure nicht lösen, oder Absätze geben, so Cellulose oder Kalksalze, so muss man aus der abgeschiedenen und abfiltrirten Substanz die Schleimsäure extrahiren, indem man sie mit dem Filter in einer Lösung von kohlensaurem Ammonium erwärmt, das Filtrat in einer Schale bis fast zur Trockne verdampft, mit verdünnter Salpetersäure ansäuert und die so gefällte Schleimsäure mit wenig Wasser auswäscht und auf gewogenem Filter wägt (Rudolph und Tollens).

Es ist bei dieser Reaction stets zu bedenken, dass Schleimsäure sowohl aus gewöhnlicher oder d-Galactose als auch aus l- und i-Galactose entstehen kann,

*) Persönl. Mittheilung.

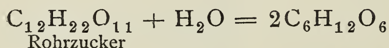
sowie dass E. FISCHER neuerdings auch aus Rhamnohexonsäure Schleimsäure erhalten hat.

f) Nachweis von Mannose. Dieser geschieht nach FISCHER (106) und nach REISS (107) mittelst essigsauren Phenylhydrazins, welches in der Kälte oder sehr gelinder Wärme das schwerlösliche Mannose-Hydrazon liefert.

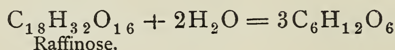
Nach obigen und ähnlichen Methoden haben besonders E. SCHULZE und seine Mitarbeiter mehrfach Vegetabilien untersucht, und übersichtlich finden sich die Verfahren u. a. in KÖHLER's (108) Untersuchungen von Myrrhen-Gummi beschrieben.

Hydrolyse der zusammengesetzten Kohlenhydrate.

Die Di- und Polysaccharide zerlegen sich bekanntlich beim Behandeln mit Säuren oder Fermenten unter Aufnahme von Wasser, indem sie zwei oder mehrere Moleküle von Glycosen liefern, z. B.:



$$\underset{\text{Rohrzucker}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O = 2C_6H_{12}O_6$$



$$\underset{\text{Raffinose.}}{C_{18}H_{32}O_{16}} + 2H_2O = 3C_6H_{12}O_6$$

Diese Spaltung geht, wenn mehr als 2 Einzelgruppen in dem complicirten Molekül vorhanden sind, in 2 Phasen vor sich, indem z. B. aus der Raffinose unter Aufnahme von $1H_2O$ neben $C_6H_{12}O_6$ die Gruppe $C_{12}H_{22}O_{11}$, Melibiose [SCHEIBLER (109)] oder Raffinobiose, entsteht, und erst bei stärkerer oder längerer Hydrolyse zerlegt sich diese ihrerseits unter Bildung von $2C_6H_{12}O_6$.

Bei diesen Hydrolysen ist leider nicht immer zu verhüten, dass ein Theil der gebildeten Glycosen während der nothwendigerweise längere Zeit dauernden Operation sich zersetzt, indem, wie z. B. besonders aus Lävulose, Huminsubstanz entsteht, oder aber die entstandenen

Glycosen sich durch theilweise Abspaltung von Wasser zu höheren Complexen, welche aber verschieden von der Ausgangssubstanz sind, wieder vereinigen [s. o. Reversion (110)].

Man erhält somit fast stets Verluste an den beim Hydrolysiren entstehenden Glycosen, und diese Verluste können $\frac{1}{3}$ und mehr betragen und somit recht bedeutend sein [s. z. B. Winterstein (111)].

Auch beim einfachen Abdampfen auf dem Wasserbade verändern sich manche Kohlenhydrate und Glycosen, und man wendet deshalb vortheilhaft zur Concentration von Lösungen das Vacuum an, und zwar entweder Retorten mit evacuirter Vorlage oder besondere Apparate, welche z. B. von C. Schulze und Tollens (112) und von Soxhlet (113) angegeben sind.

Einzelbeschreibung der Kohlenhydrate und ihrer Derivate.

I. Monosaccharide oder Glycosen.

In Betreff der Configuration der Einzelstoffe wird auf pag. 14 bis 24 verwiesen.

1. Diose, $C_2H_4O_2$.

Als Diose kann der Glycol-Aldehyd gelten, welchen E. Fischer und Landsteiner (124) neuerdings untersucht haben, und dessen Osazon, $C_{14}H_{14}N_4$, bei 169 bis 170° schmilzt.

Er reducirt Fehling'sche Lösung bei gewöhnlicher Temperatur, färbt sich mit Natron gelb und geht mit Bromwasser in Glycolsäure über.

Mit schwacher Natronlauge bildet der Glycolaldehyd in der Kälte Tetrose.

2. Triose, $C_3H_6O_3$.

Glycerose. Zuckerarten obiger Zusammensetzung sind noch nicht in reinem Zustande bekannt. Als Triose kann man das von Grimaux und besonders von E. Fischer

studirte Produkt betrachten, welches nach van Deen (113b) beim Oxydiren von Glycerin entsteht, und welches Fischer Glycerose nennt, denn es reducirt Fehling-sche Lösung, färbt sich mit Alkali beim Erhitzen gelb, und addirt Blausäure, wobei zwei Säuren $C_3H_7O_3 \cdot COOH$, entstehen, (s. u.), und giebt mit Phenylhydrazin ein Osazon, $C_3H_4O(N_2HC_6H_5)_2$, es ist gährungsfähig und liefert hierbei Alkohol und Kohlensäure.

Grimaux (114) mengt Glycerin mit Platinschwarz und zuweilen etwas Wasser und findet, dass die Masse nach einigen Stunden oder Tagen Fehling'sche Lösung so stark reducirt, als ob sie zu 30 bis 35 $\frac{0}{0}$ aus Glucose bestände. Sie gährt mit Hefe, und bildet mit Salzsäure ein nicht reducirendes Condensationsprodukt, welches mit $\frac{1}{10}$proc. Schwefelsäure beim Kochen wieder reducirend wird.

Nach Fischer (115) oxydirt man 50 Grm. Glycerin mit 100 Grm. Salpetersäure von 1·18 spec. Gew., oder man mischt nach Fischer und Tafel (116) 10 Thle. Glycerin, 60 Thle. Wasser, 35 Thle. krystallisirter Soda, 15 Thle. Brom, oder man trägt (117) Bleihydroxyd in Glycerin ein, fällt das Bleiglycerat mit Alkohol aus, und lässt Bromdampf darauf wirken. Alkohol zieht dann die Glycerose aus. S. auch Stone (118).

Die erhaltenen Syrupe versetzt man mit essigsaurem Phenylhydrazin (115), worauf sie im Laufe von 24 Stunden eine teigige Masse geben, aus welcher Benzol Harz löst und das Osazon zurücklässt, welches aus heissem Benzol umkrystallisirt rein ist.

Glycerosazon, $C_3H_4O \cdot (N_2HC_6H_5)_2$. Gelbe, lange Blättchen. Schmp. 131°. In Wasser kaum, in Alkohol, Aether, Aceton, Eisessig leicht löslich.

Glycerose-Syrup giebt nach E. Fischer und Tafel (119) durch Addition von Blausäure ein Cyanhydrin, und aus diesem durch Zersetzung mit Salzsäure und Erhitzen mit Baryt ein schwerlösliches Gemenge von Barium-

salzen, aus welchem als Hauptbestandtheil Trihydroxyisobuttersäure, $C_4H_8O_5$, in Gestalt des Calciumsalzes, $(C_4H_7O_5)_2Ca + 4H_2O$ isolirt wurde. Es ist dies ein Beweis, dass der Hauptbestandtheil der Glycerose Dihydroxyaceton, $CH_2OH \cdot CO \cdot CH_2OH$, ist.

Aus der Mutterlauge wurde eine geringe Menge eines Bleisalzes erhalten, welches vielleicht der isomeren Erythroglucinsäure angehört und vom Glycerinaldehyd, $CH_2OH \cdot CHOH \cdot COH$, abstammen kann.

Durch Condensation mit Natronlauge entsteht aus Glycerose ein Syrup, in welchem i-Glycose oder α-Acrose vorhanden ist (s. Anhang zu Fructose).

Anhang zu Triose.

Acetylcarbinol, $C_3H_6O_2$ oder CH_3COCH_2OH (Handbuch I, pag. 47), jene Substanz, welche aus gechlortem Aceton entsteht, und deren Constitution derjenigen, welche von E. Fischer der Lävulose zugeschrieben wird, sehr ähnlich ist, wurde von Perkin (120) rein erhalten als dicker Syrup, welcher im Vacuum bei 105°, bei gewöhnlichem Druck unter Zersetzung siedet und Fehling'sche Lösung bei gewöhnlicher Temperatur reducirt. Natriumamalgam bildet Propylenglycol.

Osazon, $C_3H_4(N_2H \cdot C_6H_5)_2$, s. von Pechmann (121), Laubmann (122).

3. Tetrose,

$C_4H_8O_4$. **Erythrose.**

Eine Tetrose entsteht nach E. Fischer bei gelinder Oxydation des Erythrites. Man erhitzt nach E. Fischer und Tafel (123) 5 Grm. Erythrit mit 10 Grm. Salpetersäure von 1·18 spec. Gew. auf dem Wasserbade. Nach beendigter Reaction versetzt man mit etwas Harnstoff, neutralisirt und fällt mit Phenylhydrazinacetat im Wasserbade das

Tetrosazon, $C_4H_6O_2(N_2H \cdot C_6H_5)_2$, welches, aus Benzol umkrystallisirt, gelbe, zu Kugeln vereinigte Nädelchen bildet, bei 166 bis 167° schmilzt und die gewöhnlichen Eigenschaften der Osazone zeigt.

Wahrscheinlich dasselbe Produkt entsteht nach E. FISCHER und LANDSTEINER (124) synthetisch aus Glycolaldehyd.

Eine Lösung von Glycolaldehyd, welche aus Bromaldehydlösung mit Baryt bei 0° gewonnen ist, wird bei 0° mit so viel Natron versetzt, dass 1% NaOH vorhanden ist. Nach 15stündigem Stehen bei 0° ist die Reaction des Glycolaldehyds, Reduction von FEHLING'scher Lösung in der Kälte, verschwunden und Tetrose entstanden.

Man säuert mit Essigsäure an und fällt mit Phenylhydrazinacetat im Wasserbade das

Tetrosazon, $C_4H_6O_2 \cdot (N_2H \cdot C_6H_5)_2$, welches nach dem Reinigen mit Aether und durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser und Benzol gelbe Nädelchen bildet und bei 166 bis 168° schmilzt.

Ferner hat WOHL (125) durch Abbau der Arabinose mittelst des Oxims eine Tetrose erhalten, diese jedoch noch nicht beschrieben. (S. pag. 49).

Phenyltetrose, $C_6H_5 \cdot C_4H_7O_4$.

Eine Tetrose, in welcher statt eines am Kohlenstoff befindlichen Wasserstoffatoms sich eine Gruppe C_6H_5 befindet.

Sie ist von FISCHER und STEWART (126) erhalten, indem sie das Lacton der entsprechenden Säure, der Phenyltrihydroxybuttersäure, mittelst Natriumamalgams in mit Schwefelsäure schwach sauer gehaltener Lösung reducirten.
5 Grm. Lacton,
30 Grm. Alkohol,
40 Grm. Wasser,
100 Grm. $2\frac{1}{2}$proc. Natriumamalgam
wurden angewandt. Farbloser Syrup, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, reducirt FEHLING'sche Lösung beim Kochen.

Hydrazon, $C_{10}H_{12}O_3 \cdot N_2H \cdot C_6H_5$, bildet sich leicht aus concentrirter Lösung des Zuckers mit essig-

saurem Phenylhydrazin. Selbst in heissem Wasser ziemlich schwer löslich. Schwer in Aether, leicht in Alkohol löslich, Schmp. 154°.

4. Pentosen oder Pentaglycosen.

$C_5H_{10}O_5$. Diese Stoffe, von welchen zwei (Arabinose und Xylose) bis jetzt aus vegetabilischen Stoffen hergestellt sind, sind in der Natur sehr verbreitet, sie finden sich in Blättern, Stengeln, holzigen Organen, Früchten und scheinen besonders in der verholzten Zellwand nie zu fehlen.

Freilich sind die Pentosen meist nicht als solche in den Naturstoffen vorhanden, sondern in condensirterer, vorzugsweise nicht in Wasser löslicher Form als sogen. Muttersubstanzen der Pentosen oder als Pentosane, und diese mögen sich zu den Pentosen so verhalten wie z. B. Stärke zu Glucose. Durch Erwärmen mit verdünnter Säure gehen die Pentosane hydrolytisch in die betreffenden Pentosen über. Jeder Pentose entspricht ein besonderes Pentosan, der Arabinose entspricht das Araban, der Xylose das Xylan oder Xylosan). Die Pentosane sind vielleicht mit Cellulose in den Pflanzen verbunden.

Ob die Pentosen wie die Hexosen in den Blättern der Pflanzen durch Assimilation aus der Kohlensäure der Luft entstehen oder nicht, ist nicht ganz entschieden, doch ist die Entstehung durch Assimilation unwahrscheinlich, denn Brown und Morris (128) fanden keine Pentosen in den von ihnen auf Kohlehydraten untersuchten Blättern, und de Chalmot (127) hat gefunden, dass Blätter (von der Eiche, vom Mais) Abends nicht mehr Pentosan enthalten als bei Sonnenaufgang, sondern im Gegentheil eher etwas weniger desselben, folglich haben die Pentosane sich nicht während der Beleuchtung des Tages gebildet, was bei den gewöhnlichen Zuckerarten der Fall ist.

Auch mir scheint wahrscheinlich, dass die Pentosen aus vorher gebildeten Hexosen durch Oxydation, also unter Kohlensäureabspaltung, entstehen, denn sie finden sich in grösseren Mengen besonders in etwas älteren Pflanzentheilen, speciell den verholzten Zellen, sowie in veränderten Produkten, wie den Gummiarten. Ferner spricht für die spätere Entstehung der Pentosen die anscheinend leichte Umwandlung der Hexosen in Pentosen durch Oxydation [s. Wohl (125), Cross, Bevan und Beadle (130)], sowie der Umstand, dass nach de Chalmot (131) der Gehalt an Pentosen sich während des Keimens von Gramineensamen im Dunkeln vermehrt.

Es ist hier zu bemerken, dass man von der d-Glucose zur gewöhnlichen oder l-Xylose und von der d-Galactose zur gewöhnlichen oder l-Arabinose gelangt, wenn man die CH_2OH-Gruppe fortnimmt und die nächste Gruppe in CH_2OH umwandelt (s. Tabellen pag. 14, 15 u. 21). Möglicher Weise findet dies in der Natur statt, und erklärt sich auf diese Weise, dass vielfach Araban und Galactan zusammen vorkommen, und dass in dem Buchenholz etc., welches wenig oder kein Galactan neben der von d-Glucose sich ableitenden Cellulose enthält, Xylan gefunden wird [s. de Chalmot (131)].

a) **l-Arabinose.** $C_5H_{10}O_5$,

Gewöhnliche Arabinose (Handbuch I, pag. 247).

Arabinose ist ausser aus den Pentosanen der früher genannten Materialien, aus Gerste (Biertrebern) von Stone und Tollens (132), aus Pfirsichgummi neben Galactose von Stone (133), aus Pflaumenpectin (wahrscheinlich) von Bauer (134), aus Weizen- und Roggenkleie von Steiger und E. Schulze (135), aus gummiartigen Ausschwitzungen von Zuckerrüben von v. Lippmann (136) neben Galactose, und zwar stets durch Hydrolyse mit 2 bis 5proc. Schwefelsäure gewonnen.

Arabinose ist nach KÖHLER (137) wahrscheinlich (als Araban) im Myrrhengummi enthalten. O'SULLIVAN erhielt sie aus dem Zwischenprodukt zwischen den von ihm in Gummiarten angenommenen Gummisäuren und Arabinose, d. h. dem in Wasser löslichen amorphen Stoffe, Arabinon, $C_{10}H_{18}O_9$ (s. d.).

Die Muttersubstanz der Arabinose bezeichnet E. SCHULZE als Metaraban (s. d.).

Arabinose besitzt bekanntlich $(\alpha)_D = + 104$ bis 105°, nach KANONNIKOFF (138) dagegen + 106·4° (? T).

Arabinose zeigt starke Multirotation (s. o.) [GRIESS und HARROW (139), PARCUS und TOLLENS (140)].

Das Phenylosazon ist inaktiv, das hieraus herzustellende Arabinoson ist nach E. FISCHER (141) schwach rechtsdrehend.

Arabinose bildet ein in kaltem Wasser schwer lösliches Hydrazon mit Parabromphenylhydrazin [FISCHER (142)].

Arabinose reducirt FEHLING'sche Lösung in etwas stärkerem Maasse als Dextrose. Nach SCHEIBLER (143) reducirt 1 Mol. Arabinose (umgerechnet auf $C_5H_{10}O_5$) 4·65 At. Cu oder 1 Thl. Arabinose 1·92 bis 2·02 Thle. Cu. Nach STONE (144) ist 1 Thl. Arabinose je nach den Verhältnissen = 1·92 bis 2·00 Thle. Cu.

Nach BAUER (145) sind 0·4304 Grm. Arabinose = 100 Cbcm. FEHLNG'sche Lösung und 0·4375 Grm. = 100 Cbcm. SACHSSE'sche Flüssigkeit.

Nach OST (146) reduciren 0·050 Grm. Arabinose aus Kupferkaliumcarbonatlösung 0·152 Grm. Cu, also 1 Thl. Arabinose = ca. 3 Thle. Cu.

Mit 2 Thln. Salpetersäure von 1·2 spec. Gew. liefert Arabinose nach KILIANI (147) Arabonsäure, mit 2½ Thln. Salpetersäure dagegen bei stärkerem Abdampfen Trihydroxyglutarsäure $C_5H_8O_7$, welche als Kalksalz gewonnen wird und nach FISCHER (148) links dreht.

Der mit Natriumamalgam aus Arabinose entstehende l-Arabit $C_5H_{12}O_5$, ist verschieden von Xylit.

Beim Destilliren von Arabinose mit Schwefel- oder Salzsäure entstehen beträchtliche Mengen Furfurol, und zwar entsteht (mit Salzsäure) im Verhältniss etwas mehr Furfurol, wenn wenig Arabinose vorhanden ist. GÜNTHER und TOLLENS (149) fanden 48 bis 53% mit etwas verdünnterer Säure; mit Salzsäure von 1·06 spec. Gew. fanden DE CHALMOT und TOLLENS (149) 49 bis 53%, und FLINT und TOLLENS (150) fanden kürzlich, dass man aus dem Phenylhydrazon des mit Phenylhydrazin gefällten Furfurols die vorhanden gewesene Arabinose nach der Formel

$$\text{Arabinosehydrazon} \times 1{\cdot}229 + 0{\cdot}0177$$

erhält, diese Formel ist von MANN und TOLLENS (151) durch die folgende

$$\text{Arabinosehydrazon} \times 1{\cdot}2126$$

ersetzt worden.

Mit Hefe gährt Arabinose nicht [s. SCHEIBLER, v. LIPPMANN, STONE und TOLLENS (152)], aber mit *Bacillus aethaceticus* giebt sie nach FRANKLAND und MAC GREGOR (153) Alkohol, Essigsäure, Bernsteinsäure und (in durch Quecksilber verschlossenen Gefässen) Ameisensäure, daneben Kohlensäure, Wasserstoff, Spuren Bernsteinsäure etc.

Arabinose geht nach EBSTEIN (154), CREMER (155) und SALKOWSKI (156), wenn sie von gesunden oder kranken Menschen genossen wird, bald theilweise in den Harn über, in welchem sie Reduction und Pentaglycosenreaction bewirkt.

Auch nach dem Genuss von Stoffen, welche hydrolytisch Pentosen entstehen lassen, so von Gummi arabicum, und ferner von Pflaumen etc., welche Pectin enthalten, tritt im Harn Pentaglycosenreaction auf.

Normaler Harn giebt zuweilen Pentaglycosenreaction, und ebenfalls gab diese der Harn eines Morphinisten; aus

diesem Harn wurde ein gegen 160° schmelzendes Osazon gewonnen [Salkowski und Jastrowitz (157)].

Nach Cremer (129) zeigt jeder oder fast jeder menschliche Harn nach dem Klären mit Blutkohle die Pentosenspectralreaction, wenn man ihn mit Phloroglucin und Salzsäure erwärmt.

Als Ersatz für anderen Zucker können die Pentosen nach Ebstein beim Diabetes nicht dienen.

Arabinosetetracetat, $C_5H_6O(C_2H_3O_2)_4$ (158), wurde mit Natriumacetat und Acetanhydrid erhalten. Amorph, löslich in Alkohol, nicht in Wasser. $(\alpha)_D = + 26 \cdot 4°$.

Arabinosebenzoat entsteht nach Stone mit Benzoylchlorid und Natron. Amorphe Flocken, Schmp. 68 bis 69°.

Arabinoseäthylmercaptal (159). Analogon von Glucoseäthylmercaptal (s. d.) entsteht aus Arabinose, Salzsäure und Mercaptan. Nadeln von 124 bis 126° Schmp.

Arabinoseamylmercaptal ist krystallisirt.

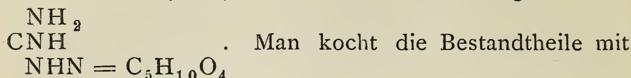
Die mit Cyanwasserstoff aus Arabinose entstehende Arabinosecarbonsäure oder l-Mannonsäure ist linksdrehend und derivirt von der l-Mannose (160). Zugleich mit ihr entsteht die isomere l-Gluconsäure (161).

Arabinosazon, $C_5H_8O_3(N_2H \cdot C_6H_5)_2$, entsteht in der Wärme aus Arabinose und essigsaurem Phenylhydrazin. Gelbe Nadeln. Es schmilzt nach Scheibler (162) und nach Fischer (163) bei 158°. Es ist optisch inaktiv, das daraus dargestellte Arabinoson dreht dagegen schwach rechts (163).

Arabinoseparabromphenylhydrazon, $C_5H_{10}O_4 \cdot N_2HC_6H_4Br$. Entsteht nach E. Fischer (164), aus den Bestandtheilen in schwach essigsaurer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur. Farblose Nadeln, welche gegen 150° zu sintern anfangen und gegen 162° (corr. 165°) geschmolzen sind. In 40 Thln. heissem Wasser

und in 50proc. Alkohol löslich. Ist zur Erkennung der Arabinose brauchbar (Xylose und Glucose geben unter gleichen Bedingungen kein Hydrazon).

Mit Amidoguanidin liefert Arabinose nach Radenhausen (164a) das Arabinose-Amidoguanidin,



$CNH\begin{matrix} NH_2 \\ \\ NHN = C_5H_{10}O_4 \end{matrix}$. Man kocht die Bestandtheile mit Alkohol bis zur Lösung, worauf beim Erkalten die Verbindung auskrystallisirt. Nadeln. Schmp. 125°. Leicht in Wasser, schwer in Alkohol, nicht in Aether löslich.

Arabinose-Nitrobenzoylhydrazid, $C_5H_{10}O_4 \cdot N_2H \cdot C_7H_4O \cdot NO_2$ entsteht beim Kochen der alkoholischen Lösungen der Bestandtheile, und es krystallisirt aus der farblos gewordenen Flüssigkeit. Täfelchen. Schmp. 178°. Es zersetzt sich beim Kochen mit Wasser in seine Bestandtheile. Arabinose bildet mit Hydrazin keine krystallisirende Produkte.

Löst man l-Arabinose in heisser alkoholischer Hydroxylaminlösung, so krystallisirt nach Wohl (165) l-Arabinosoxim, $C_5H_{10}O_4 = NOH$, Schmelzpunkt 132 bis 133°, welches leicht in heissem, schwer in kaltem 96proc. Alkohol löslich ist und beim Acetyliren nach Liebermann's Verfahren Tetracetylarabonsäurenitril, $C_4H_5(C_2H_3O_2)_4CN$, liefert, aus letzterem lässt sich eine Tetrose herstellen (s. o.)

Arabino-o-Diamidobenzol, $C_5H_8O_4(NH)_2C_6H_4$, entsteht wie die unten folgenden Verbindungen nach Griess und Harrow (165) unter Wasser- und Wasserstoffabspaltung aus den Bestandtheilen beim Mischen und Eindampfen der Lösungen. Daneben bildet sich Gummi. Nädelchen, selbst in kochendem Wasser schwer löslich, schwer oder nicht in Alkohol und Aether löslich. Sehr beständig, dreht rechts. Schmp. 235°.

Salzsaures Salz, $C_5H_8O_4 \cdot (NH)_2C_6H_4$, HCl. Blättchen und Nädelchen. Leicht in Wasser löslich.

Bromwasserstoffsaures Salz, $C_5H_8O_4(NH)_2C_6H_4$, HBr. Sehr ähnlich dem vorigen.

Arabino-mp-Diamidotoluol, $C_5H_8O_4 \cdot (NH)_2C_7H_6$. Aus den Bestandtheilen erhalten. Nädelchen, sehr schwer löslich. Schmp. 238°.

Arabino-γ-Diamidobenzoësäure, $C_5H_8O_4$. $(NH)_2C_6H_3COOH$. Prismen. Schwer löslich in Wasser und Alkohol, dreht rechts. Verbindet sich mit Säuren und Basen.

Salzsaures Salz, $C_{12}H_{14}N_2O_6$, HCl. Kleine, weisse Nadeln, Wasser spaltet leicht Salzsäure ab.

Bariumsalz, $(C_{12}H_{13}N_2O_6)_2Ba$. Durch Digestion mit Bariumcarbonat und Wasser und Fällung mit Alkohol zu erhalten. Amorph.

Silbersalz. Niederschlag aus ammoniakalischer Lösung.

Methylarabinosid, $C_5H_9O_5 \cdot CH_3$. Von E. FISCHER (166) erhalten, künstliches Glucosid. Man löst Arabinose in wenig Wasser und vermischt mit methylalkoholischer Salzsäure. Die Salzsäure wird als Chlornatrium oder Chlorbarium entfernt. Farblose Nadeln oder Blättchen. Schmp. 169 bis 171°. In Aether fast nicht löslich. Verflüchtigt sich in kleinen Mengen unzersetzt. Reagirt auf FEHLING'sche Lösung und auf Phenylhydrazin erst nach der Hydrolyse mit Salzsäure. Schmeckt süss. Neuerdings arbeitet FISCHER mit weniger Salzsäure (166a).

Aethylarabinosid, $C_5H_9O_5 \cdot C_2H_5$. Analog dem Methylarabinosid. Farblose, meist sternförmig vereinigte Nadeln oder Blättchen. Schmp. 132 bis 135°. In Wasser und in warmem absoluten Alkohol leicht, in Essigäther recht schwer, in Aether fast gar nicht löslich. Schmeckt süss.

Arabinose-Di-Aceton, $C_{11}H_{18}O_5$, $(= C_5H_{10}O_5 + 2C_3H_6O - 2H_2O)$, entsteht nach E. FISCHER (166a) beim Schütteln von Arabinose mit Aceton und wenig Salzsäuregas. Nadeln. Schmp. 41·5 bis 43°. Destillirbar. Leicht in Alkohol, Aether, Petroleumäther, schwer in Wasser löslich. Dreht rechts, $(\alpha)_D = +5{\cdot}4°$.

Reducirt nicht direkt, wohl aber nach dem Erhitzen mit sehr verdünnter Salzsäure, welche spaltend wirkt.

Benzylarabinosid, $C_5H_9O_5 \cdot C_7H_7$. Aus 1 Thl. Arabinose und 4 Thln. Benzylalkohol mit Salzsäure zu gewinnen [E. FISCHER u. BEENSCH (167)]. Nadeln oder Blättchen. Schmp. 130°. Wenig löslich in Wasser, und Alkohol. Schmeckt schwach bitter. Dreht rechts, $(\alpha)_D = 215°$.

Arabinosidogluconsäure (167), aus Arabinose, Gluconsäure und Salzsäure zu erhalten. Amorph.

Leitet man in eine Lösung von gleichen Molekülen Arabinose und Resorcin in wenig Wasser Salzsäuregas, so entsteht nach E. FISCHER und JENNINGS (168) unter Verlust von H_2O

Arabinoseresorcin, $C_{11}H_{14}O_6$, welches durch Alkohol gefällt wird. Amorphes Pulver, leicht in Wasser, nicht in Alkohol, Aether etc. löslich. Giebt mit Bleiessig, Baryt, Benzaldehyd, Diazobenzolsulfosäure Niederschläge oder Verbindungen. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung, giebt aber beim Kochen mit derselben eine rothviolette Lösung. Dies kann zur Reaction auf Arabinose benutzt werden. Mit Essigsäureanhydrid liefert es ein körniges Acetylderivat.

Leitet man in eine Lösung von 1 Mol. Arabinose und 2 Mol. Resorcin Salzsäuregas, so entsteht eine in Alkohol lösliche, durch Alkohol mit Aether fällbare Verbindung mit mehr Resorcin.

Aus Arabinose und Pyrogallol (s. a. pag. 74) entsteht nach E. FISCHER (168) das

Arabinosepyrogallol, $C_{11}H_{14}O_7$, welches dem Arabinoseresorcin ähnlich ist.

Arabinose reagirt ähnlich auch mit Brenzcatechin.

Arabinose giebt nach COUNCLER (168a) mit Phloroglucin bei gelinder Einwirkung von Salzsäure unter Verlust von $2H_2O$

Arabinosephloroglucid, $C_{11}H_{12}O_6$, welches amorph, bleiglättefarben ist und sich beim Erwärmen mit Salzsäure erst purpurroth (s. Pentosenreaction), dann schwarz färbt.

Arabinose verbindet sich nach HENRIOT (168 b) mit Chloral unter Wasseraustritt zu

Arabinochloral, $C_7H_6Cl_3O_5$. 25 Grm. Arabinose, 50 Grm. Chloralanhydrid und 10 Tropfen Salzsäure werden erhitzt, nach der eingetretenen Reaction treibt man den Chloralüberschuss mit Wasserdampf fort, und erhält durch Krystallisation erst das schwerer lösliche β-Arabinochloral, und dann die leichter lösliche α-Verbindung.

β-Arabinochloral. Kleine Blättchen. Schmp. 183°, sublimirbar. In kaltem Wasser und kaltem Chloroform schwer löslich, leichter in der Wärme in Alkohol, Aether, Benzol. Dreht links, $(\alpha)_D = -23°$. Mit Orcin und Salzsäure giebt es eine blaue Färbung.

Acetylchlorür mit Chlorzink geben das Triacetat, schöne Prismen, Schmp. 92°.

Chlorbenzoyl und Kali geben das Dibenzoat Krystalle, Schmp. 138°.

Uebermangansaures Kalium bildet eine Säure.

α-Arabinochloral. Bei 124° schmelzbare Plättchen, welche in allen Mitteln sich leichter als die β-Verbindung lösen.

Benzoylchlorür und Kali geben das Dibenzoat. Schmp. 138°.

Acetylchlorür und Chlorzink liefern ein Acetat.

b) d-Arabinose, $C_5H_{10}O_5$.

Diese der d-Reihe angehörende Pentose ist von WOHL (169) durch Abbau der d-Glucose mittelst des Oxims (s. pag. 49, 50) erhalten. Lange, farblose, glänzende Prismen

von den Formen der l-Arabinose, dreht links, $(\alpha)_D = -104{\cdot}1°$. Giebt mit Phenylhydrazin ein bei 159 bis 160° schmelzendes Osazon, $C_5H_8O_3(N_2HC_6H_5)_2$, mit Bromphenylhydrazin ein in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht lösliches Hydrazon, $C_5H_{10}O_4 \cdot N_2H \cdot C_6H_4Br$, und mit starken Säuren Furfurol.

Löst man gleiche Theile d-Arabinose und l-Arabinose zusammen auf, so erhält man Krystalle von inaktiver i-Arabinose.

i-Arabinose, $C_5H_{10}O_5$.

Aus d- und l-Arabinose entstehender inaktiver Zucker (racemische Verbindung).

i-Osazon, i-Arabinosazon, $C_5H_8O_3(N_2HC_6H_5)_2$. Schmp. 163°. E. FISCHER (170) erhielt aus Adonit ein bei 167° schmelzendes i-Arabinosazon.

c) **Ribose,** $C_5H_{10}O_5$.

Eine synthetisch von FISCHER erhaltene Pentose (171). Zu ihrer Darstellung wird Arabinsäure durch Erhitzen mit Wasser und Pyridin auf 130° z. Thl. in die isomere Ribonsäure übergeführt. Die noch gebliebene Arabonsäure krystallisirt als Cadmiumsalz zuerst aus, nachher das ribonsaure Cadmium. Aus diesem wird das Ribonsäurelacton, $C_5H_8O_5$, gewonnen und aus diesem mit Natriumamalgam die Ribose als Syrup. Die 10proc. Lösung von Ribonsäurelacton wird mit Schwefelsäure stets sauer gehalten und so lange mit Natriumamalgam geschüttelt, bis starke Reduction vorhanden ist. Man macht alkalisch, filtrirt, neutralisirt mit Schwefelsäure und beseitigt das meiste Natron mit Alkohol. Nachher kann man die Ribose mit Bleiessig noch weiter reinigen.

Ribose bildet mit Phenylhydrazin das Hydrazon $C_5H_{10}O_4 \cdot HN_2 \cdot C_6H_5$, farblos, krystallinisch, Schmp. 154 bis 155°, und das Osazon, Ribosazon, dem Arabinosazon gleichende Flocken, mit Parabromphenyl-

hydrazin entsteht das Hydrazon, $C_5H_{10}O_4 \cdot HN_2 \cdot C_6H_4Br$. Farbloses Krystallpulver. Schmp. 164 bis 165°. Beim Kochen mit Schwefelsäure liefert Ribose eine erhebliche Menge Furfurol.

d) **l-Xylose**, $C_5H_{10}O_5$. (Handbuch I, pag. 102).
Holzzucker.

Wie von mir vermuthet wurde, hat sich die Xylose gleich der Arabinose als eine Pentose erwiesen, und dies ist von WHEELER und TOLLENS (172) durch kryoskopische Bestimmungen, die Furfurolentstehung beim Destilliren mit Salzsäure, und durch die Zusammensetzung des Osazons, von E. FISCHER (173) durch Herstellung der Xylosecarbonsäure oder l-Gulonsäure, $C_6H_{12}O_7$, bewiesen worden.

WHEELER und TOLLENS stellten nach KOCH's Verfahren Holzgummi aus Buchen- und Tannenholz her und hydrolysirten dies mit verdünnter Schwefelsäure. Auf ähnliche Weise erhielten STONE (172a), C. SCHULZE (173a) und TOLLENS Xylose neben Arabinose aus Biertrebern, ALLEN und TOLLENS (174), sowie BERTRAND (175) und HÉBERT (176) aus Stroh, STONE (177) aus entkörnten Maiskolben, VOSWINKEL (178) aus dem Eierpilz, LINK und VOSWINKEL (179) aus Baumwolle, BAUER (180) aus Flohsamenschleim und aus Apfelpectin, WHEELER und TOLLENS (172) aus Jute, BEXELIUS (181) aus Holz, C. SCHULZE und TOLLENS (182) aus Quittenkernen und Luffa, TROMP DE HAAS und TOLLENS (183) aus Cocosschalen. E. SCHULZE (184) aus Lupinenschalencellulose.

FISCHER und STAHEL (173) stellten aus Holzgummi grössere Mengen Xylose her.

STONE und TEST (184a) benutzten eine bei der Verarbeitung von Stroh auf Papiercellulose mit Kalk erhaltene Abfallslauge, welche das Xylan enthält.

COUNCLER (186) führt mit Vortheil die Hydrolyse des Holzgummi mit Salzsäure aus und erhält bis

62 % des Holzgummi an ganz reiner Xylose. Er erhitzt u. A. 15 Grm. Holzgummi mit 200 Cbcm. Wasser und 10 Cbcm. Salzsäure von 1·19 spec. Gew. gegen 3 Stunden im Wasserbade. Die Salzsäure wird mit Silber- oder Bleicarbonat entfernt.

Man kann manche Vegetabilien direkt der Hydrolyse unterwerfen, und besonders Stroh eignet sich hierzu. Hier erhielten BERTRAND aus Haferstroh 4 % Xylose, und SCHULZE und TOLLENS aus Weizenstroh 5 % Xylose.

Man befreit am besten Stroh und andere Materialien durch vorherige Extraction mit Ammoniakwasser von anderen sich auflösenden Stoffen.

Die Xylose ist der Arabinose ähnlich, krystallisirt leicht und bildet zuweilen schöne Drusen und Einzelkrystalle (185). Schmelzpunkt 150 bis 154° (186). Xylose dreht rechts, für specifische Drehung bis 33 % Gehalt ist $(\alpha)_D = 18{\cdot}095 + 0{\cdot}06986P$, bei Lösungen von über 33 % Gehalt ist $(\alpha)'_D = + 23{\cdot}089 - 0{\cdot}1827P + 0{\cdot}00312P_2$. Xylose zeigt sehr bedeutende Multirotation [WHEELER und TOLLENS (187)]. (S. pag. 5). Bei erhöhter Temperatur ist die Drehung etwas stärker.

Xylose reducirt FEHLING'sche Lösung. Nach STONE (144) reducirt 1 Thl. Xylose je nach den Verhältnissen 1·86 bis 1·96 Thle. Kupfer.

Man unterscheidet Xylose von Arabinose ausser durch die Polarisation durch Untersuchung der optischen Eigenschaften des Osazons, und nach BERTRAND (175) dadurch, dass man aus Xylose durch Behandeln mit Brom und kohlensaurem Cadmium das in verdünntem Alkohol schwerlösliche Doppelsalz aus xylonsaurem Cadmium und Bromcadmium herstellt; dies Salz ist charakteristisch, da Arabinose nichts ähnliches liefert.

Mit Brom bildet Xylose nach ALLEN und TOLLENS (174) die Xylonsäure, $C_5H_{10}O_6$.

Mit Salpetersäure entsteht keine Zuckersäure, aber inaktive Trihydroxyglutarsäure, $C_5H_8O_7$, welche verschieden von der isomeren Säure aus Arabinose ist (191, s. a. 154a).

Mit Cyanwasserstoff und Zersetzung des Additionsproduktes durch Baryt entsteht nach FISCHER (173) die Xylosecarbonsäure oder l-Gulonsäure, $C_6H_{12}O_7$, welche als Lacton krystallisirt und linksdrehend ist.

Mit Natriumamalgam entsteht aus Xylose der Xylit, $C_5H_{12}O_5$, (175, 192), welcher im Gegensatz zu dem Arabit nicht krystallisirt.

Xylose gährt nach STONE nicht mit Hefe (188).

Von Xylose geht nach EBSTEIN (154), wenn sie von gesunden oder kranken Menschen genossen wird, ein grosser Theil in den Harn über, in welchem sie Reduction und Pentaglycosen-Reaction veranlasst.

Xylose-Tetracetat. $C_5H_6O(C_2H_3O_2)_4$. Von STONE (158) erhalten (s. Arabinose), bei 123·5 bis 124·5° schmelzende Krystalle. Löslich in heissem Wasser, nicht in kaltem; $(\alpha)_D = -25{\cdot}4°$ ohne Mehrdrehung. BADER (154a) hat das Tetracetat mittelst Essigsäure-Anhydrids erhalten und erhielt einmal statt desselben ein nach Terpentinöl riechendes, harziges Produkt.

Xylose-Benzoat. Von STONE mit Benzoylchlorür und Natron erhalten. Amorphe Flocken. Schmp. 164 bis 165°.

Xylose-Aethylmercaptal (159) entsteht aus Xylose und Mercaptan; noch nicht krystallisirt erhalten, ebenso Xylose-Amylmercaptal.

Methylxylosid, $C_5H_9O_5 \cdot CH_3$. Nach E. FISCHER (166a) entstehen beim Erhitzen von Xylose mit 10 Thln. Methylalkohol, der 0·25% Salzsäure enthält, auf 100° zwei isomere Methylxyloside, von denen die β-Verbindung schwerer, die α-Verbindung leichter löslich ist. Das β-Derivat dreht links, das α-Derivat rechts

β-Methylxylosid, $C_5H_9O_5 \cdot CH_3$. Es kystallisirt aus der Essigätherlösung des erst erhaltenen Gemenges zuerst. Krystalle ähnlich denen des Salmiaks. Schmelzpunkt 155 bis 156°. Sehr leicht in Wasser löslich, löst sich in der Wärme in 20 Thln. Aceton und in 100 Thln. Essigäther. Schmeckt süss. $(\alpha)_D = -65{\cdot}8°$.

α-Methylxylosid, $C_5H_9O_5 \cdot CH_3$. Krystallisirt aus der Mutterlauge des β-Glycosides.

Lange Nadeln oder Platten. Schmp. 89 bis 91°. Selbst in Aether merkbar löslich. Schmeckt süss. $(\alpha)_D = +153{\cdot}2°$.

Beide Verbindungen werden weder von Hefeinfusum noch von Emulsin gespalten.

Leitet man in ein Gemenge von Xylose, Phloroglucin und Wasser Salzsäuregas, so erhält man nach Councler (189) Xylosephloroglucid $C_{11}H_{12}O_6$, helles, amorphes Pulver. Beim Erwärmen mit Salzsäure und Wasser giebt es die Rothfärbung und die Spectralreaction der Pentosen, dann wird es dunkel und giebt an Kohlenstoff reichere Produkte.

Xylose bildet nach Henriot (168b) mit Chloral und Salzsäure analog wie die Arabinose, nur schwieriger, das

Xylochloral, $C_7H_9Cl_3O_5$. Krystallinische Blättchen, Schmp. 132°, sublimirbar. In ca. 90 Thln. Wasser löslich. Dreht links, $(\alpha)_D = -13{\cdot}6°$.

Benzoylchlorür giebt ein Dibenzoat, Acetylchlorür ein Acetat.

Mit Phenylhydrazin bildet Xylose das Osazon, Xylosazon, $C_5H_8O_3(N_2H{\cdot}C_6H_5)_2$, welches je nach der Art des Erhitzens bei 154 bis 160° schmilzt, gelbe Nädelchen bildet und links dreht (141, 190). Die 4proc. alkoholische Lösung dreht im 1 Dcm.-Rohr — 1·3°.

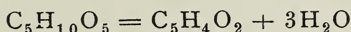
i-Xylose.

Vielleicht gehört der racemisch inaktiven Xylose ein Osazon, welches E. Fischer (192) aus mit Brom und

Soda oxydirtem Xylit mit Phenylhydrazin erhalten hat. Schmp. 210 bis 215°. In Eisessig gelöst, ist es inaktiv.

Specielle Reactionen der Pentosen.
Penta-Glycosen-Reactionen.

a) Furfurolreaction. Die Pentosen liefern nach TOLLENS und Mitarbeitern (193), wenn man sie mit Salzsäure im Wasserbade erhitzt, im Gegensatz zu den Hexosen keine Lävulinsäure, anstatt dieser entsteht Furfurol, indem sich nach



$$C_5H_{10}O_5 = C_5H_4O_2 + 3H_2O$$

Wasser abspaltet, zugleich entsteht mehr oder weniger Huminsubstanz. Man destillirt zu diesem Zweck die Pentosen mit Salzsäure von 1·06 spec. Gew. und prüft das Destillat mit Papierstreifen, welche mit einer Lösung von Anilin in 50proc. Essigsäure benetzt sind. Bei Gegenwart von Pentosen oder von Stoffen, welche hydrolytisch Pentosen liefern, in der untersuchten Substanz färbt das destillirende Furfurol das Anilinacetatpapier stark roth. Sehr schwache Röthung kann auch bei Abwesenheit von Pentosen auftreten, weil auch die Hexosen unter diesen Umständen kleine Mengen Furfurol liefern. (Nach DE CHALMOT (194) im Maximum 0·2%). Das entstandene Furfurol kann man quantitativ bestimmen (s. u.).

Nach CROSS und BEVAN (195) giebt auch Chlorzink beim Destilliren mit vielen Pflanzenstoffen Furfurol.

Bequemer als diese »Furfurolprobe« sind die folgenden:

b) Farbenreactionen. Die von IHL zur Erkennung von Arabinsäure angegebene Probe mit Phloroglucin und Salzsäure ist von TOLLENS mit WHEELER und ALLEN allgemein brauchbar befunden und erweitert worden (196).

Erhitzt man Pentosen oder ihre Muttersubstanzen mit einem Gemenge von gleichen Volumen Wasser und rauchender Salzsäure unter Zusatz von wenig Phloroglucin, so tritt eine sehr schöne kirschrothe Färbung auf, welche allmählich in braune oder graue

Trübung übergeht, falls man nicht, sobald sie erschienen ist, in Wasser abkühlt. Alkohol wirkt zuweilen klärend.

Betrachtet man die Flüssigkeit mittelst des Spectroskops, so sieht man einen ziemlich scharfen, charakteristischen Absorptionsstreifen im Gelbgrün zwischen D und E. Nach SALKOWSKI (197) gehen die Rothfärbung und die Spectralreaction beim Schütteln der rothen Flüssigkeit mit Amylalkohol in letzteren über.

Wendet man Orcin statt Phloroglucin an, so erhält man eine mehr blauviolette Färbung und einen recht scharfen Streifen zwischen C und D.

Mit Lävulose, Dextrose, Galactose geben Phloroglucin und Salzsäure gelbe oder braune Färbungen; das Spectrum zeigt nur Verdunkelungen ohne charakteristische Streifen.

Die Reaction auf verholzte Pflanzentheile oder auf Lignin, d. h. die Rothfärbung beim Betupfen von Holz etc. mit Phloroglucin und Salzsäure, kann wahrscheinlich auch als Pentosenreaction aufgefasst werden, wenigstens haben die bis jetzt in dieser Hinsicht untersuchten verholzten Gewebe bei der Hydrolyse Pentosen gegeben.

c) Quantitative Bestimmung der Pentosen. Liegen die Pentosen rein vor, so bestimmt man sie mit FEHLING'scher Lösung oder durch Polarisation, sind sie jedoch mit anderen Kohlenhydraten gemengt, oder sind nicht Pentosen selbst, sondern Stoffe, aus welchen sie hydrolytisch entstehen (s. Pentosan), vorhanden, so führt man die oben zur qualitativen Bestimmung beschriebene Furfuroldestillation quantitativ aus, indem man am besten die von FLINT (193), MANN (198) und TOLLENS zuletzt genau beschriebenen Verfahren befolgt. Man destillirt 5 Grm. der betreffenden Substanzen mit 100 Cbcm. Salzsäure von 1·06 spec. Gew. aus dem Metallbade und lässt hierbei so lange Salzsäure in den Kolben nachfliessen, bis sich kein Furfurol mehr im Destillat zeigt. Das gesammelte Destillat wird mit kohlensaurem Natrium neu-

tralisirt, etwas Kochsalz hinzugegeben, mit Essigsäure sehr schwach angesäuert und mit essigsaurem Phenylhydrazin versetzt.

Das Furfurolhydrazon wird in Glaswollefiltrirröhren gesammelt, gewaschen, im Vacuum bei gegen 70° getrocknet, gewogen. Es wird nach folgenden Formeln auf Arabinose oder Xylose umgerechnet (s. daselbst):

Hydrazon × 1·2126 = Arabinose

Hydrazon × 0·9865 = Xylose.

Weiss man nicht, welche Pentose vorhanden ist, so nimmt man den Mittelwerth

Hydrazon × 1·0995 = Pentose.

Auf Furfurol rechnet man das Hydrazon nach folgender Formel um:

Hydrazon × 0·516 + 0·0104 = Furfurol;

1 Thl. Furfurol = 2·09 Thle. Pentose.

KRUG (199) löst das abfiltrirte Furfurolhydrazon in Alkohol, verdunstet diesen bei 60° in Wasserstoff und wägt den Rückstand. Eine volumetrische Modifikation der Bestimmung des abdestillirten Furfurols mittelst Phenylhydrazins hat STONE (200) angegeben; eine colorimetrische Bestimmung von sehr verdünnten Furfurollösungen wendet DE CHALMOT (201) an.

Zur Bestimmung des Furfurols in den Destillaten benutzt HOTTER (202) Pyrogallol (s. pag. 66), und COUNCLER (203) giebt eine recht gute Methode der Fällung mit Phloroglucin an, welche einfacher als die Phenylhydrazinmethode ist und nach ganz neuen Versuchen von KRÜGER und TOLLENS, wenn sie etwas modificirt wird, gute Resultate liefert.

5. Hexosen.

(Aldosen und Ketosen), $C_6H_{12}O_6$.

Hexaglycosen oder gewöhnliche Glycosen.

a) **Glucose**, $C_6H_{12}O_6$ (Handbuch I, pag. 32).

Glycose. Dextrose. Traubenzucker.

Nachdem in den letzten Jahren sich besonders die Namen Dextrose und Glycose für den Traubenzucker, d. h. den Zucker, welcher sich aus dem ein-

gedickten Traubensaft abscheidet, und welcher aus invertirter Stärke gewonnen wird, eingebürgert hatten, hat E. FISCHER (1) vorgeschlagen, den Namen Glucose statt Glycose anzuwenden, und ebenso statt der von Glycose abgeleiteten Namen solche zu benutzen, welche die Sylbe Gluc enthalten.

Ich nehme diesen Vorschlag an und schreibe demzufolge:

Glucose für Glycose.

Gluconsäure für Glyconsäure.

Glucuronsäure für Glycuronsäure u. s. w.

Den Namen »Glycose« benutze ich generell zur Bezeichnung von allen FEHLING'sche Lösung reducirenden Körper, welche ähnliche Constitution wie der Traubenzucker oder die Glucose besitzen, und zwar ohne Unterschied, ob sie C_4, C_5, C_6, C_9 etc. enthalten, folglich sind $C_4H_8O_4$ oder Tetrose, $C_5H_{10}O_5$ oder Pentosen,

$C_6H_{12}O_6$ oder Hexosen, so auch die Glucose, Mannose, Galactose, Fructose, weiter

$C_7H_{14}O_7$ oder die Heptosen u. s. w.

sämmtlich Glycosen zu nennen.

Ferner bleibt der Name Glyconsäure die generelle Bezeichnung für die Säuren $C_6H_{12}O_7$, welche aus den Glycosen entstehen, weiter bleibt der generelle Name Glycoside etc.

Die Glucose kommt wie wohl alle Glycosen in 3 Modifikationen vor als d, l, i-Glucose.

a) d-Glucose, $C_6H_{12}O_6$.

Die als Glycose, Dextrose, Traubenzucker, Krümelzucker, Stärkezucker bekannte Hexose.

Verschiedene aus Glycosiden hergestellte Zuckerarten, über welche früher theilweise Unsicherheit herrschte, haben sich bei neueren Untersuchungen sicher als d-Glucose (Dextrose, Traubenzucker) erwiesen.

Die aus Phloridzin abgespaltene sogen. Phlorose (Handb. I, pag. 101) ist wie nach RENNIE, auch nach E. FISCHER

(204) und nach SCHUNCK und MARCHLEWSKI (205) d-Glucose (Gährung, Osazon, Schmelzpunkt sind dieselben), und HESSE (206) fand neuerdings, dass sein früher erhaltenes Präparat aus d-Glucose bestand.

Ebenso ist der Zucker aus Crocin, die sogen. Crocose, (Handb. I, pag. 101) nach FISCHER (207) und NASTVOGEL (207), sowie nach SCHUNK und MARCHLEWSKI (208) d-Glucose, ferner der von TANRET (209) erhaltene Zucker aus Piceïn.

Weiter ist d-Glucose von SCHUNCK und MARCHLEWSKI (205) erhalten und durch das Osazon und meistens Rechtsdrehung und Gährfähigkeit charakterisirt worden aus Lupinin (Glucosid aus gelben Lupinen), aus Aesculin, Rubiadinglucosid, Arbutin, Pikrocrocin.

Dagegen entsteht nach GOLDSCHMIEDT und HEMMELMAYR (205) kein Zucker aus Scoparin.

R. W. BAUER (210) glaubt, aus Laminaria richtige d-Glucose erhalten zu haben.

VAN LOOKEREN (210a) giebt an, dass die bei Spaltung des Indicans entstehende Glycose d-Glucose ist.

Reducirende Kohlenhydrate entstehen aus einigen den Eiweissstoffen nahestehenden Substanzen durch Spaltung mit verdünnten Säuren, so aus den Paranucleïnen [KOSSEL (211)], speciell der Adenylsäure aus Thymusdrüsen, der Nucleïnsäure aus Hefe (KOSSEL), dem Ichthulin aus Karpfen-Rogen [WALTER (212)]. KOSSEL erhielt auch Lävulinsäure beim Kochen obiger Substanz mit Salzsäure.

Ferner haben GREEN (213) aus den essbaren Vogelnestern und KRUKENBERG (214) aus verschiedenen »Hyalinsubstanzen« krystallisirenden gährungsfähigen Zucker hergestellt.

Bei der Hydrolyse des Solanins erhielt FIRBAS (216) einen Syrup von $(\alpha)_D = + 28{\cdot}6^\circ$, welcher ein bei 199° schmelzendes Osazon geliefert und vielleicht Glucose (etwa neben Mannose? Ts.) enthalten hat.

Aus Calmuswurzel hat THOMS (215) einen Syrup bekommen, welcher nach dem Invertiren Glucosazon gegeben hat. Es kann also Glucose, aber auch Mannose oder Lävulose vorhanden gewesen sein.

Einen rechtsdrehenden Syrup von $(\alpha)_D = + 28{\cdot}62°$ erhielt FIRBAS (216) aus Kartoffeltrieben.

Aus dem Randiasaponin, einem Glycoside aus den Früchten der ostindischen Heckengardenie, hat VOGTHERR (216a) durch Spaltung zwei Zuckerarten hergestellt, welche ein bei 166 bis 167° und ein bei 176 bis 177° schmelzendes Osason liefern, also wohl nicht Glucose sind, vielleicht aber Rhamnose enthalten (T).

Zuckerrohrblätter enthalten nach WINTER (217) Glucose, jedoch keine Lävulose.

Die Keime ausgewachsener Rüben enthalten neben etwas Rohrzucker erheblich Invertzucker und dann noch Glucose [CLAASSEN (218)].

Den in den thierischen Muskeln in sehr geringer Menge vorhandenen Zucker hält PANORMOW (219) für Glucose, weil er Glucosazon und bei 165° schmelzendes Pentabenzoat liefert.

Durch die neueren Arbeiten ist festgestellt, dass im normalen (nicht diabetischen) menschlichen Harn stets kleine Mengen Zucker vorhanden sind, welche durch die Phenylhydrazinprobe, durch die Benzoylchloridprobe, durch die α-Naphtolprobe entdeckt werden, und welche in den meisten Fällen Glucose (Dextrose, Traubenzucker) sein werden, da nachgewiesen ist, dass der betreffende Zucker ein bei 204° schmelzendes Osazon liefert, dass er rechts dreht und gährfähig ist [s. z. B. BAISCH (220)]. Daneben sind thierisches Gummi und Isomaltose vorhanden [BAISCH (220)].

Die Quantität mag 0·003 bis 0·009 % des Harns betragen (BAISCH), nach QUINQUAUD (221) scheidet der Mensch täglich 0·4 bis 0·6 Grm. gährungsfähigen Zucker ab (? T.)

Grössere Mengen von reducirendem Zucker können nach sehr reichlichem Genuss von Rohrzucker, Milchzucker, Glucose etc. im Harn auch bei gesunden Menschen auftreten (alimentäre Glycosurie). Ein Theil des Rohrzuckers kann auch als solcher wieder erscheinen [Moritz (222)].

Im Blute vom Rinde und Hunde sind kleine Quantitäten einer Glycose, welche rechts dreht, Kupferoxydul reducirt, gährfähig ist und nach Pickardt (223) bei 204° schmelzendes Osazon liefert, also wohl jedenfalls d-Glucose ist.

Im normalen Blut ist (auf Dextrose berechnet) 0·12 bis 0·2% Zucker vorhanden, nach Seegen (224) und nach Abeles (225) ist in der Lebervene mehr als in den Arterien vorhanden, nach Abeles ist dies bei Chloroform-Narkose nicht der Fall.

Bei Narkose durch Chloroform oder Morphium ist nach Seegen und Abeles wegen behinderter Oxydation der Gehalt des Blutes an Zucker ein höherer, als in normalem Zustande (0·3% oder mehr).

Auch nach Eingabe von Uransalzen tritt nach Kobert und nach Chittenden (226) im Harn Zucker auf.

Bei ungenügender Oxydation im thierischen Körper, sei es durch Mangel an Sauerstoff in der Athmungsluft, sei es durch Athmen von Kohlenoxyd, findet sich Zucker im Harn, falls die Versuchsthiere (Hunde, Kaninchen, Hühner) gut ernährt worden sind. So fand Araki (227) 3% und mehr Zucker in Harn, Blut, Leber, und ebenfalls bei starker Abkühlung im Blut.

Bei Blausäurevergiftung ist der Blutzucker etwas vermehrt (228), sie kann auch Glycosurie veranlassen [Frerichs (228a)].

Bei Gaben von Morphium und von Amylnitrit und gutem Ernährungszustand wird Zucker abgeschieden [Penzoldt (228b)]. Auch Tyroïdextrakt bringt nach James (228c) Glycosurie hervor.

Nach C. Jacobi (228d) scheiden Kaninchen nach Eingabe von Caffeïnsulfosäure, von Caffeïnnatrium-

benzoat und von Theobrominsalicylat (Diuretin) unter starker Diurese Zucker im Harn aus.

Beim längeren Stehen von Blut ausserhalb des Körpers vermindert sich der vorhandene Zucker [SEEGEN (229)]. ARTHUS (230) nennt dies Glycolyse des Blutes. Andererseits giebt LÉPINE (230a) an, dass Pepton mit Blut bei 55 bis 60° digerirt z. Th. in Zucker übergeht.

Im Glaskörper und im Humor aqueus der ganz frischen Augen sind nach BERNARD, CHABBAS, JESNER, KUHN und besonders PAUTZ (231) kleine Mengen Glycose enthalten, und ebenso nach MOSCATELLI (232) in Ascites-Flüssigkeit bei Leber-Cirrhose [s. a. HAMMARSTEN (233)].

Darstellung. Reine Glucose soll man vortheilhaft aus eingedicktem Traubensaft herstellen können (234).

Zur Darstellung von Glucose aus Stärke empfiehlt SEYBERLICH (235), neben Wasser statt Schwefelsäure ½ proc. der Stärke an Salpetersäure anzuwenden. Man kocht 4 bis 5½ Stunden, macht mit Kreide und Soda schwach alkalisch, reinigt mit Kohle, dampft ein. Die Salpetersäure kann auch mit schwefliger Säure zerstört werden. Ob das Verfahren angewandt wird, weiss ich nicht.

Schweflige Säure bei 135° empfiehlt BERGÉ (236).

Zur Reinigung der krystallisirten Glucose von Syrupprodukten benutzt man vielfach Centrifugen.

Sehr reines kystallisirtes Glucose-Anhydrid kommt neuerdings aus Chicago in den Handel, und es ist von KRIEGER (236a) eine hübsche Beschreibung der Fabrikation gegeben.

Die Stärke (Maisstärke) wird als 16½ proc. Aufschwemmung in Wasser (Stärkemilch) mit 1½ proc. der trockenen Stärke an concentrirter Schwefelsäure ½ Stunde in einem kupfernen Autoclaven auf 3 Atmosphären Ueberdruck erhitzt, dann wird mit Kreide gesättigt, mit Knochenkohle möglichst entsäuert, im Vacuum eingedampft und bei ca. 40° C. mit »Saat«, d. h. fein

vertheilten Krystallen an Dextrose-Anhydrid vermischt.

Hierdurch erstarrt der bei ca. 40° gehaltene Syrup innerhalb zweier Tage zu porösen Massen von Glucose-Anhydrid, welche in Centrifugen zusammengepackt und durch Ausschleudern von Syrup befreit werden.

Wird Hydrat eingebracht oder findet das Krystallisiren bei niedrigerer Temperatur statt, so krystallisirt das weichere, weniger compakte Hydrat, welches sich schwierig ausschleudern lässt.

Ohne vorherige Zerkleinerung der stärkehaltigen Stoffe (Kartoffeln, Mais etc.) und ohne Abscheidung der Stärke stellen Bondonneau und Foret (237) Glucose her, indem sie durch obige Stoffe verdünnte heisse Säuren circuliren lassen, welche die Stärke invertiren und lösen. Aus diesen Lösungen wird die Glucose gewonnen.

Aus dem neuerdings sehr billig im Handel vorkommenden gewöhnlichen krystallisirten Stärkezucker kann man leicht reine Glucose herstellen, indem man ihn mit ca. $\frac{1}{4}$ seines Gewichtes an Wasser durch vorsichtiges Erwärmen schmilzt, das $1\frac{1}{2}$fache bis doppelte Volumen der Flüssigkeit an 90 bis 95proc. Alkohol zusetzt, heiss filtrirt und erkalten lässt. Einrühren von etwas reiner Glucose beschleunigt das Krystallisiren. Nach dem Abpressen krystallisirt man auf dieselbe Weise mit Anwendung von Blutkohle (von Flemming in Kalk bei Cöln) um. (Tollens.)

In einigen Sorten sogen. reinen Traubenzuckers hat Vogel (237a) Maltose gefunden.

Glucose-Anhydrid krystallisirt nach Becke (238) rhombisch-hemiëdrisch. Glucose-Hydrat dagegen monoklin, und es ist hemimorph.

Specifische Drehung.

Die specifische Drehung von Glucoselösungen wird nach Pribram (239) durch die Gegenwart anderer

Stoffe verändert, so erhöht die Gegenwart von Aceton $(\alpha)_D$ bis 57°, Ammoniumcarbonat und Harnstoff erniedrigen die Drehung, doch ist diese Erniedrigung gering, und z. B. die Gegenwart von 2% Harnstoff kaum von Einfluss auf die Zuckerbestimmung im Harn.

Ueber die Birotation (Mehrdrehung) der Glucose und ihre regelmässige Abnahme s. PARCUS und TOLLENS (8); über das Nichtauftreten der Birotation bei Gegenwart von Ammoniak, s. C. SCHULZE und TOLLENS (15).

Bleiessig bringt nach MACQUAIRE (240) in Dextroselösungen keinen Niederschlag hervor, aber vermindert die Drehung, was beim Stehen zunimmt, indem Färbung (Zersetzung) eintritt.

Erhitzen mit gewöhnlichem phosphorsaurem Natron verändert die Drehung, indem Färbung und theilweise Zersetzung eintritt (TOLLENS).

Sehr zersetzliche Krystalle verschiedener Art hat WINTER (240a) erhalten, als er 1proc. Invertzuckerlösung mit Kalkhydrat auf 66·5° C. erwärmte, den entstandenen Niederschlag durch Decantiren mit Kalkwasser auswusch, und ihn dann nach Zusatz von Schwefelsäure mit Aether auschüttelte und den Aether verdunsten liess. Die Krystalle könnten Glucinsäure, und der Kalkniederschlag ein basisches Salz derselben gewesen sein.

Zersetzungen der Glucose.

Glucose wird wie durch concentrirte Säuren auch nach WOHL (241) in sehr concentrirter Lösung durch sehr wenig Salzsäure beim Erhitzen angegriffen, indem das Reductionsvermögen vermindert und das Drehungsvermögen vermehrt werden (z. B. bei einstündigem Erhitzen einer 80proc. Glucoselösung mit 1proc. Salzsäure von 49·5° auf 71°). (S. pag. 45 Reversion).

Glucose giebt nach E. FISCHER (242) mit concentrirter Salzsäure Isomaltose. Bei Gegenwart von Methyl- oder Aethylalkohol entstehen nicht dieser Zucker oder die

Diglycose von GAUTIER, sondern Methyl- und Aethyl-Glycosid (243) (s. u.).

SCHEIBLER und MITTELMEIER (244) haben aus mit $2\frac{1}{2}$proc. Schwefelsäure lange auf dem Wasserbade erhitzter Glucose mittelst Phenylhydrazins Isomaltosazon erhalten. Das sogen. Gallisin des rohen Traubenzuckers ist z. Thl. Isomaltose (s. Handbuch I, pag. 191).

Gährung etc.

Auch durch den Soorpilz wird nach LINOSSIER und ROUX (245) Glucose vergohren. Neben Alkohol, Glycerin, Bernsteinsäure, Buttersäure entstehen Aldehyd und Essigsäure.

Durch gewisse Pilze (*Citromyces pfefferianus* und *glaber*) wird nach WEHMER (246) Glucose unter reichlicher Bildung von Citronensäure zersetzt, so dass 11 Kgrm. Glucose 6 Kgrm. Citronensäure geliefert haben, und das Verfahren industriell verwerthbar ist.

Mit *Micrococcus acidi paralactici* erhielten NENCKI und SIEBER (247) aus Glucose neben gewöhnlicher Milchsäure auch optisch active Aethyliden-Milchsäure (Paramilchsäure oder Fleischmilchsäure). Mit anderen Bacillen erhielten KERRY und FRÄNKEL (248) nur gewöhnliche Milchsäure. Ueber die Wirkung verschiedener Bacterien, welche bald Rechtsmilchsäure, bald Linksmilchsäure liefern, s. PÉRÉ (249), s. a. Rohrzucker.

Glucoseoxydation.

Mit Chamäleon erhielt SMOLKA (250) nur Oxalsäure, Ameisensäure, Kohlensäure; bei wenig Chamäleon bleibt ein Theil des Zuckers unzersetzt.

Dass aus Glucose mit Quecksilberoxyd Gluconsäure entsteht (251), bestätigt HEFFTER (252), welcher aus mit gelbem Quecksilberoxyd gekochter 10proc. Glucoselösung Krystalle von gluconsaurem Quecksilberoxydul erhielt.

Mit sehr wirksamem Platinmohr digerirte Glucoselösung giebt nach Löw (253) ranzigen Geruch und vielleicht etwas Valeriansäure.

Glucosereduction.

Mit Natriumamalgam liefert Glucose nach Meunier (254) viel Sorbit (bekanntlich entsteht auf diese Weise auch Mannit).

Verbindungen der Glucose.

Für Dextrose-Kochsalz (s. Handbuch I, pag. 60), $(C_6H_{12}O_6)_2NaCl + H_2O$, welches 82·48% Dextrose enthält, berechnete sich aus Mategczek's (255) Beobachtungen $(\alpha)_D = + 43{\cdot}73°$ und für die darin enthaltene Dextrose $+ 53{\cdot}02°$. Wie Diffusionsversuche zeigen, zerlegt es sich beim Lösen in Wasser in seine Bestandtheile. [E. Fischer und Schmidmer (256)].

In concentrirten Glucoselösungen geben nach Courtonne (227) Baryt- und Strontianlösungen Niederschläge, welche sich gleich wieder lösen.

Glucosenickeloxydul, $C_6H_{12}O_6{\cdot}2NiO + 3H_2O$. Wird nach Chapman (258) aus alkoholischer Glucoselösung mit ammoniakalischer Nickeloxydullösung gefällt.

Glucosechromoxyd, $C_6H_{12}O_6{\cdot}Cr_2O_3 + 4H_2O$. Entsteht analog mit ammoniakalischem dann filtrirtem Chromchlorid.

Glucoseeisenoxyd, $2C_6H_{12}O_6{\cdot}3Fe_2O_3 + 3H_2O$. Wird aus Gemengen von Glucose, Eisenchlorid und Ammoniak mit Alkohol gefällt. Amorph, orangeroth.

Glucosezinkoxyd, $C_6H_{12}O_6$, $2ZnO + 3H_2O$. Fällt aus alkoholischer Glucoselösung mit ammoniakalischer Zinkhydroxydlösung.

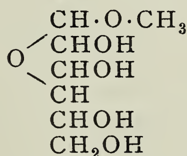
Glucose liefert beim Fällen mit Bleiessig und Ammoniak nach Winter (259) eine Verbindung mit 69·5% PbO, deren Lösung in Natronlauge schwach rechts dreht.

Glycoside der Alkohole.

Künstliche Glycoside.

Unter dem Namen Glycoside der Alkohole beschreibt E. Fischer (260) Substanzen, welche er durch

Einwirkung von Salzsäure auf Gemenge von Glycosen mit verschiedenen Alkoholen erhielt. Sie entstehen durch Vereinigung von Glycose und Alkohol unter Austritt von 1 Mol. Wasser und enthalten nicht mehr die unveränderten Glycosen, denn sie reduciren FEHLING'sche Lösung nicht, sind gegen Kali indifferent und reagiren nicht auf Phenylhydrazin. Alle diese Reactionen treten jedoch ein, sobald die Stoffe mit verdünnter Salzsäure erwärmt werden, denn sie werden hierdurch hydrolysirt. Auch Invertin spaltet sie, und Hefe zersetzt dann etwaige gährungsfähige Glycosen. E. FISCHER glaubt, dass diese »Glycoside« eine Lagerung besitzen, welche der von mir für die Glycosen vorgeschlagenen entspricht, z. B. wäre das Methylglucosid,



Methylglucosid, $C_6H_{11}O_6 \cdot CH_3$.

α-Methylglucosid, $C_6H_{11}O_6 \cdot CH_3$. Man löst 2 Thle. Traubenzucker in 1 Thl. heissem Wasser, kühlt ab und mischt mit 12 Thln. methylalkoholischer Salzsäure. Nach einigen Stunden reducirt die Mischung FFHLING'sche Lösung kaum. Man verdünnt, sättigt mit Bariumcarbonat, verdunstet und extrahirt mit absolutem Alkohol. Man erhält farblose Krystalle des Methylglucosids. Farblose Nädelchen. Schmp. 165 bis 166°. Schmeckt süss. $(\alpha)_D = + 157{\cdot}5°$. In Aether fast unlöslich.

Neuerdings stellt E. FISCHER (166a) dies Glucosid mit viel weniger Salzsäure dar, indem er 1 Thl. Glucose-Anhydrid mit 4 Thln. Methylalkohol, welcher 0·25% HCl enthält, 50 Stunden lang im Autoclaven im Wasserbade erhitzt. Die α-Verbindung krystallisirt dann aus.

Methylglucosid entsteht auch aus Aethyl-Glucosid durch Erhitzen mit Methylalkohol und wenig

Salzsäure, sowie aus Acetochlorhydrose und Methylalkohol. Es wird durch Invertin gespalten.

β-Methylglucosid, $C_6H_{11}O_6 \cdot CH_3$. Dies entsteht nach v. EKENSTEIN (261) und FISCHER (262) neben dem α-Glucoside. Krystalle. Es wird durch verdünnte Säuren leicht, aber nicht durch Invertin gespalten, wohl aber durch Emulsin. Nach FISCHER (166a) entsteht wahrscheinlich beim Erhitzen von Glucose, Methylalkohol und wenig Salzsäure neben den beiden Methylglucosiden auch das acetalartige Dimethyl-Glucosid, und es scheint sich ein Gleichgewicht zwischen diesen 3 Produkten einzustellen.

Aethylglucosid, $C_6H_{11}O_6 \cdot C_2H_5$. Wird nach E. FISCHER und BEENSCH (263) aus 2 Thln. Glucose, 1 Thl. Wasser, 12 Thln. absoluten Alkohol durch Sättigen mit Salzsäure gewonnen (s. a. 166a). Man giesst nach einigen Stunden in Eiswasser, entfernt die Salzsäure mit Bariumcarbonat und Alkohol und reinigt das Aethylglucosid durch Lösen in Essigäther u. s. w. Allmählich gewinnt man Krystalle. Farblose Nadeln. Schmp. 112 bis 113°. Schmeckt süss. Reducirt nicht. Dreht rechts, $(\alpha)_D = 150 \cdot 3°$ (166a). Verdünnte Säuren, sowie langsam Invertin bewirken Hydrolyse. Die von GAUTIER aus Traubenzucker, Alkohol und Salzsäure hergestellte »Diglycose« ist nach FISCHER Aethylglucosid.

Propylglucosid und Glyceringlucosid sind amorph erhalten.

Benzylglucosid, $C_6H_{11}O_6 \cdot C_7H_7$. Man sättigt ein Gemenge von 1 Thl. zerriebener Glucose und 6 Thln. Benzylalkohol mit Salzsäure, verdünnt nach längerem Stehen mit Wasser, sättigt mit Bariumcarbonat u. s. w. Scheint zu krystallisiren. Schmeckt bitter. Noch nicht ganz rein erhalten.

Glycolglucosid. Analog zu erhalten. Syrup. Schmeckt süss.

Milchsäureglucosid, Glucosidomilchsäure. Eine Lösung von 1 Thl. Traubenzucker in 6 Thln. entwässerter Milchsäure

wird mit Salzsäuregas gesättigt. Das nach einigen Tagen gebildete Glucosid wird mittelst Aethers, Essigäthers etc. isolirt. Weisses, lockeres Pulver.

Aehnlich entstehen nach FISCHER und BEENSCH (264a) Glucosidoglycolsäure und Glucosidoglycerinsäure. Tanninglucosid nennen die Farbenfabriken (264b) vorm. FR. BAYER & Co. in Elberfeld ein aus Glucose und Tannin durch Erhitzen auf 100° hergestelltes amorphes Produkt.

Glucosidogluconsäure, $C_6H_{11}O_6 \cdot C_6H_{11}O_6$. Aus Glucose, Gluconsäure und Salzsäure. Zu ihrer Isolirung benutzt man die Schwerlöslichkeit in Eisessig. Amorph. Reducirt nicht. Säuren hydrolysiren zu den Bestandtheilen. Hefe ist ohne Wirkung.

Calciumsalz, $(C_{12}H_{21}O_{12})_2Ca$. (S. u. Lactobionsäure).

Zerlegung der Glycoside durch Fermente.

Complicirte Kohlenhydrate, d. h. die Di- oder Polysaccharide, werden bekanntlich durch Gährungsorganismen und Enzyme zerlegt, und dies ist auch bei den von FISCHER hergestellten künstlichen Glycosiden (s. bei Glucose, Fructose etc.) der Fall. Je nach der Natur der in den Sacchariden und der in den Glycosiden enthaltenen Einzelglycosen wirkt dies oder jenes Enzym ein, und FISCHER (265) glaubt, dass dies mit der Configuration der Glycosen zusammenhängt.

Wenn die Configuration der Glycosen ähnlich derjenigen ist, welche in den Enzymen (oder in der Hefe bei der Gährung) sich findet, wirken die Enzyme spaltend oder verändernd, sonst dagegen nicht. Derivirt z. B. das Glycosid von l-Glucose, so wirkt Invertinlösung nicht, während wenigstens eines der Glycoside, welche von d-Glucose abstammen, leicht zerlegt wird. Auf die Glycoside der Rhamnose, Arabinose etc. wirkt Invertin nicht.

Emulsin (das Ferment der Mandeln, welches Amygdalin spaltet) lässt einige Glycoside, welche von Invertin gespalten werden, intakt, ebenso Maltose und Rohrzucker, zerlegt aber nach FISCHER den Milchzucker,

welcher durch Invertin nicht angegriffen wird. Aehnlich wirken auf den Milchzucker die Enzyme des Kefirs.

Glucosemercaptale.

Mit Mercaptanen verbindet sich nach E. FISCHER (266) Glucose bei Gegenwart von starker Salzsäure, indem 1 Mol. Glucose mit 2 Mol. Mercaptan in Action tritt.

Glucoseäthylmercaptal, $C_6H_{12}O_5(SC_2H_5)_2$. 70 Grm. Glucose, 70 Grm. rauchende Salzsäure, 40 Grm. Aethylmercaptan werden unter Abkühlung geschüttelt, worauf sich allmählich Krystalle des Mercaptals abscheiden. Statt der Salzsäure kann man Bromwasserstoffsäure, 50proc. Schwefeläure, Chlorzink anwenden. Farblose Nadeln oder Blätter. In heissem Wasser und heissem Alkohol leicht, in Aether und Benzol sehr schwer löslich. Schmelzpunkt 127 bis 128°. Schmeckt bitter, ist nicht giftig. Dreht links. $(\alpha)_D$ bei 50° = ÷ 29·8°. Es ist eine schwache Säure und löst sich leicht in schwachen Alkalilösungen. Es reducirt nicht FFHLING'sche Lösung und wirkt nicht auf Phenylhydrazin. Erwärmen mit Säuren zerlegt es in seine Bestandtheile. Brom, salpetrige Säure, Permanganat, einige Metallsalze, concentrirte Salzsäure wirken zersetzend.

Kaliumsalz, schwer in concentrirter Kalilauge löslich.

Natriumsalz, $C_6H_{11}O_5(SC_2H_5)_2Na$. Feine Nadeln, in warmem Alkohol leicht löslich.

Glucose-Amylmercaptal, $C_6H_{12}O_5(SC_5H_{11})_2$. Entsteht aus Glucose mit Amylmercaptan und Salzsäure. Bei 138 bis 142° schmelzende Krystalle, welche in kaltem Wasser unlöslich, in heissem Alkohol leicht löslich sind.

Glucose-Benzylmercaptan, $C_6H_{12}O_5(SC_7H_7)_2$, ist schön krystallisirt.

Glucose-Di-Aceton, $C_{12}H_{20}O_6$, $(C_6H_{12}O_6 + 2C_3H_6O - 2H_2O)$. Es entsteht nach E. FISCHER (166a) beim Schütteln und Stehen von 30 Grm. Glucose

mit 400 Grm. Methylalkohol, welcher 1% Salzsäure enthält, so entsteht das Di-Methyl-Glucose-Acetal. Man entfernt die Salzsäure mit Silbercarbonat, verdampft und erhält durch neues Digeriren mit Aceton und wenig Salzsäure, Behandeln mit Aether etc. die Acetonverbindung. Nadeln. Schmp. 108°. Sublimirbar. Leicht in Alkohol, Aceton, Chloroform etc. löslich; löslich in 7 Thln. siedendem Wasser, in 200 Thln. siedendem Petroleumäther. Schmeckt bitter. Dreht links, $(\alpha)_D =$ — 18·5°. Verdünnte Salzsäure bewirkt beim Kochen Hydrolyse; Hefeinfusum und Emulsin sind indifferent.

Glucose bildet nach SCHIFF (267) lose Verbindungen mit einer grossen Zahl von Aldehyden, mit Aceton, Helicin, Campher, Acetessigester, dagegen nicht mit Chloral, Pyrotraubensäure, Calciumglyoxylat. Man löst die Glucose in sehr schwach verdünnter Essigsäure und setzt die übrigen Stoffe zu (Campher auch in Essigsäure gelöst). Farblose, gummöse Massen scheiden sich ab; diese werden mit Essigsäure abgewaschen und mit absolutem Alkohol so lange durchknetet und ausgewaschen, bis sie hart geworden sind. Man trocknet über Schwefelsäure. Es sind amorphe, hygroskopische Substanzen, welche sich mit Wasser zersetzen. Stets sind gleiche Moleküle von Glucose und dem betreffenden Stoffe darin. z. B.:

Benzaldehyd-Glucose, C_7H_6O, $C_6H_{12}O_6$.

Campher-Glucose, $C_{10}H_{16}O$, $C_6H_{12}O_6$.

Furfurol-Glucose, $C_5H_4O_2$, $C_6H_{12}O_6$ u. s. w. Die Campherglucose riecht über Schwefelsäure getrocknet nicht nach Campher. Aus manchen dieser Stoffe werden FISCHER's Glucoside zu erhalten sein.

Leitet man in eine Lösung von 1 Mol. d-Glucose und 1½ Mol. Resorcin Salzsäuregas, so entsteht nach E. FISCHER und JENNINGS (268) unter Verlust von H_2O das

Glucose-Resorcin, $C_{12}H_{16}O_7$, amorphes Pulver, in Alkohol unlöslich. Erwärmen mit verdünnter Salzsäure zerlegt es theilweise in die Componenten.

Aehnliche Stoffe entstehen, wenn man andere Verhältnisse der Ausgangsmaterialien wählt. Beim Kochen von Glucose-Resorcin mit Fehling'scher Lösung entsteht eine rothviolette Färbung (s. Reactionen der Glucose).

Auf analoge Weise entsteht aus Glucose und Pyrogallol das amorphe Glucose-Pyrogallol, $C_{12}H_{16}O_8$; auch Orcin tritt auf diese Weise mit Glucose in Verbindung.

Glucose-Phloroglucin, $C_{12}H_{12}O_6$ ($= C_6H_{12}O_6 + C_6H_6O_3 - 3H_2O$), entsteht nach Councler (168a) beim Einleiten von Salzsäure in die Lösung der Bestandtheile. Es bildet sich eine Gallerte; durch porösen Thon, sowie durch Lösen in Alkohol wird es gereinigt. Amorph, gelb bis braun.

Chloralose.

Anhydroglucosechloral, $C_8H_{11}Cl_3O_6$.

Beim Erhitzen von Glucose mit wasserfreiem Chloral im Rohr auf 100° tritt nach Heffter (269) Wasser aus, und es entstehen eine schwer lösliche und eine leicht lösliche Verbindung, welche gleich zusammengesetzt sind. Erstere bildet kleine Blättchen, Schmp. 230°, letztere schöne, in heissem Wasser, Alkohol, Aether leicht, in ca. 150 Thln. kaltem Wasser lösliche Nadeln von 186° Schmp. Die leicht lösliche wirkt giftig.

Beide reduciren Fehling'sche Lösung und geben mit Chamäleon krystallisirte Säuren, welche bei 200° resp. 215° schmelzen und schwerlösliche Salze mit Barium und andern Metallen bilden.

Henriot und Richet (270) haben diese Stoffe genau untersucht, sie nennen den leichter löslichen, bei 186° schmelzenden Chloralose und den schwerer löslichen Parachloralose. Man erhitzt je 1 Kgrm. wasserfreie Glucose und Chloralanhydrid im Wasserbade. Nach beendigter Reaction wird die glasige Masse mit Wasser

gekocht, aus der Lösung scheidet sich Parachloralose krystallinisch ab, und aus der Mutterlauge erhält man durch Ausschütteln mit Aether die Chloralose.

Nach MEUNIER (271) entstehen Chloralose und Parachloralose aus Chloral und Glucose mit concentrirter Salzsäure.

Chloralose, $C_8H_{11}Cl_3O_6$. Grosse Nadeln. Schmp. 187°. Ziemlich leicht in Wasser, Alkohol, Aether und Kalilauge löslich. Wenig in Chloroform, kaum in Petroleum löslich. Dreht rechts $(\alpha)_D = + 19{\cdot}4°$, in alkalischer Lösung $= + 15°$. [PETIT und POLONOWSKI (272)]. Reducirt FEHLING'sche Lösung nicht gleich, wohl aber bei längerem Kochen, weil sie von kochendem Kali zersetzt wird. Reducirt ammoniakalische Silberlösung. Verdünnte Säuren zersetzen sie je nach der Stärke langsamer oder schneller in Chloral und Glucose (272). Auch mit Wasser ist dies langsam der Fall.

Alkalien und kohlensaures Natron zersetzen die Chloralose beim Kochen unter Bildung von Ameisensäure und Zersetzungsprodukten des Zuckers.

Phenylhydrazin, Hydroxylamin, nascirender Wasserstoff sind ohne Wirkung.

Tetracetat, $C_8H_7Cl_3O_2(C_2H_3O_2)_4$. Entsteht bei einstündigem Erwärmen von Chloralose mit Acetylchlorid und Chlorzink. Krystalle. Schmp. 145°. Nicht in Wasser, aber in Aether und Aceton löslich.

Tetrabenzoat, $C_8H_7Cl_3O_2 \cdot (C_7H_5O_2)_4$. Entsteht beim Erwärmen einer kalischen Lösung von Chloralose mit Benzoylchlorid. Prismen. Schmp. 138°. Sehr löslich in Alkohol und Aether, weniger in Chloroform, kaum in Petroleum, nicht in Wasser.

Disulfonsäure, $C_8H_9Cl_3O_4(SO_4H_2)_2$. Man digerirt mit rauchender Schwefelsäure, giesst nach 24 Stunden in Wasser und gewinnt mit Bariumcarbonat das

Bariumsalz, $C_8H_9Cl_3O_4 \cdot (SO_4)_2Ba$. (Die Zahlen der Verff. stimmen nicht. T.)

Natriumsalz bildet Nadeln.

Chloralose ist ein starkes Hypnoticum und vermehrt zugleich die Reizbarkeit des Rückenmarkes (273).

Chloralsäure, $C_7H_9Cl_3O_6$. Diese CH_2 weniger enthaltende Säure entsteht beim Erwärmen von Chloralose mit verdünnter Salzsäure und Kaliumpermanganat. Man dampft ein, schüttelt mit Aether aus, führt in das Natriumsalz über und macht die Säure wieder frei. Feine Nadeln. Schmp. 212°, ziemlich in Wasser und Aether, sehr leicht in Alkohol löslich.

Natrium- und Kaliumsalz sind löslich, Metallsalze werden gefällt.

Parachloralose, $C_8H_{11}Cl_3O_6$. Das Rohprodukt (s. o.) wird aus Alkohol umkrystallisirt. Prismen. Schmp. 227°. Sublimirbar. Schwer in Wasser, Aether, Chloroform, leichter in heissem Alkohol und in Kali löslich. Reducirt nicht. Wirkt nicht hypnotisch. Alkoholisches Kali zersetzt sie. Die übrigen Zersetzungen sind analog denen der Chloralose, nur langsamer (272).

Phenylhydrazin, Hydroxylamin, Natriumamalgam sind ohne Wirkung. Jodwasserstoff bildet etwas flüchtiges Jodür.

Tetracetat, $C_8H_7Cl_3O_2(C_2H_3O_2)_4$. Mit Chloracetyl und Chlorzink zu gewinnen. Lange Nadeln. Schmp. 106°. Im Vacuum destillirbar.

Benzoat. Gelatinös, mit Chlorbenzoyl und Kali oder Chlorzink zu erhalten.

Disulfonsäure.

Bariumsalz, $C_8H_9Cl_3O_4(SO_4)_2Ba$, entsteht wie die analoge Verbindung der Chloralose. Mikroskopische Nadeln.

Parachloralsäure, $C_7H_9Cl_3O_6 + 2H_2O$. Analog der Chloralsäure und wie jene zu gewinnen. Tafeln. Schmp. 202°. In Aether, heissem Wasser etc. leicht löslich.

Natriumsalz. Glänzende Blättchen. Wenig löslich in Wasser und Alkohol.

Verbindungen der Glucose mit Säuren.

Glucosepentacetat, $C_6H_7O(C_2H_3O_2)_5$. Es existiren 2 isomere Pentacetate.

a) Erwig und Königs (274) erhielten beim Erhitzen von Glucose mit Essigsäureanhydrid und Chlor-

zink bei 111 bis 112° schmelzende, bitter schmeckende Nadeln, welche in 655·5 Thln. Wasser (275), in 77·3 Thln. absolutem Alkohol, und leichter in Aether, Benzol, Chloroform, Eisessig löslich sind. Sie drehen in Chloroform oder Benzol gelöst rechts. Kochende verdünnte Schwefelsäure und kaltes Ammoniak wirken zerlegend. Phenylhydrazinacetat wirkt kaum ein.

b) FRANCHIMONT (275) untersuchte die aus Glucose mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natron erhaltene und bisher als Diglycoseoctacetat beschriebenen, bei 134° schmelzenden Krystalle genau und fand, dass sie Pentacetat der Glucose und isomer mit den bei 111 bis 112° schmelzenden Nadeln (s. o.) sind. Sie lösen sich in 1175 Thln. Wasser und 121·7 Thln. absoluten Alkohols und sind optisch inaktiv.

Nach TANRET (275a) erhält man aus Dextrose und Acetanhydrid bei Gegenwart von Natriumacetat oder Chlorzink drei verschiedene Pentaacetate, welche durch Krystallisation aus Alkohol und Chloroform zu trennen sind.

α-Penta-Acetat Schmp. 130°; $(\alpha)_D = + 4°$
β-Penta-Acetat „ 82°; $(\alpha)_D = + 59°$
γ-Penta-Acetat „ 111°; $(\alpha)_D = + 101·7°$.

Glucosepentabenzoat, $C_6H_7O \cdot (C_7H_5O_2)_5$, entsteht nach SKRAUP (276) und nach KUENY (277) beim Schütteln von Glucoselösungen mit Benzoylchlorid und Natron nach BAUMANN. Nadeln. Schmp. 179°. Es wird durch Digestion mit Natriumäthylat leicht zerlegt.

Man kann das Glucosebenzoat nach BAISCH (279) mit Natriumalkoholat in der Kälte zersetzen und die Glucose nachweisen, indem man in eine auf —5° abgekühlte Lösung von 7½ Grm. Natrium in 300 Cbcm. absolutem Alkohol 10 Grm. des zerriebenen Benzoats einträgt, nach 20 bis 40 Minuten mit verdünnter Schwefelsäure sättigt, die Benzoësäure mit Aether entfernt und in der durch Eindampfen, durch Alkohol etc. von

schwefelsaurem Natron befreiten Lösung den Traubenzucker durch Gährung, Osazonbildung, Drehung charakterisirt.

Das Glucosepentabenzoat bildet mit Phenylhydrazin nach SKRAUP kein Hydrazon oder Osazon und liefert beim Oxydiren keine Gluconsäure oder dergl.

Mit Acetessigsäureester und alkoholischem Ammoniak bildet Glucose zwei krystallisirte Produkte,

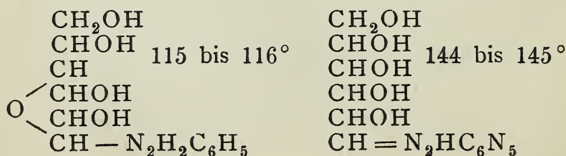
$C_{10}H_{16}NO_5$ vom Schmp. 130 bis 131°
$C_{16}H_{20}NO_8$ vom Schmp. 189 bis 190° [BIGINELLI (278)].

Verbindungen der Glucose mit Phenylhydrazin.

(s. Handbuch I, pag. 57).

Glucosephenylhydrazon. Neben dem schon beschriebenen bei 144 bis 145° schmelzenden, mikroskopische Täfelchen bildenden entsteht nach SKRAUP (280) ein leichter lösliches, isomeres Hydrazon, besonders, wenn man die Glucoselösung nicht heiss, sondern kalt bereitet hatte. Lange, weiche Nadeln. Schmp. 115 bis 116° (173). Das bei 115° schmelzende Hydrazon dreht in Wasser gelöst nach JACOBI (281) links, $(\alpha)_D$ Anfangs = — 15·3°, nach 15 Stunden = — 46·9°.

Vielleicht gehören das bei 111 bis 112° schmelzende Acetat und das bei 115 bis 116° schmelzende Hydrazon der Glucose mit Aethylenoxydlagerung an, und das bei 134° schmelzende Acetat und das bei 144 bis 145° schmelzende Hydrazon der Glucose mit Aldehydlagerung an.



Glycosazon, Glycosephenylosazon, $C_6H_{10}O_4(N_2H \cdot C_6H_5)_2$. Aus d-Glucose, d-Fructose, d-Mannose, erhalten. Gelbe Nadeln, Schmp. 205°, dreht in Eisessig gelöst links (282). Photographische Abbildungen von Glycosazon oder Galactosazon gab PAVY (282a), s. a. Nachträge.

Glycosediphenylhydrazon, $C_6H_{12}O_5 \cdot N_2(C_6H_5)_2$. Entsteht nach STAHEL (283) beim Mischen von alkoholischen Lösungen von Glucose und Diphenylhydrazin. Schwer lösliche Prismen. Schmp. 161 bis 162°.

Glycoson, $C_6H_{10}O_6$.

Oxydextrose, Oxyglucose, Glucoson.

Entsteht nach E. FISCHER (284) beim Behandeln von Glycosazon mit concentrirter Salzsäure. Man filtrirt die gefärbte Lösung vom salzsauren Phenylhydrazin ab, reinigt diese von Salzsäure u. s. w. und erhält einen Syrup, welcher mit Phenylhydrazin schon in der Kälte allmählich, und schnell bei 50 bis 60° wieder Glycosazon liefert.

Auch die Fällung des Glycosons als Bleiverbindung durch Zusatz von Baryt zu der bleihaltigen Lösung, und Zersetzung der Bleiverbindung mit Schwefelsäure ist vortheilhaft.

Das Glycoson ist ein Syrup, welcher FEHLING'sche Lösung reducirt und nicht gährt. Es dreht schwach links. Alkalien und alkalische Erden zersetzen es, hierbei entstehen lösliche Salze. Mit Blausäure verbindet es sich zu einer krystallisirten Verbindung. Es verbindet sich sehr leicht mit Hydrazinderivaten und mit Diaminen.

Glycosonmethylphenylhydrazon (285), $C_6H_{10}O_5 \cdot N_2CH_3C_6H_5$. 1 Thl. Glycoson, 1 Thl. Methylphenylhydrazin, 10 Thle. absoluter Alkohol geben nach $\frac{1}{2}$ Stunde Krystalle, welche nach dem Umkrystallisiren weisse Blättchen sind. In Alkohol und Wasser löslich. Schmp. 171°.

Methylphenylglycosazon, $C_6H_{10}O_4 \cdot (N_2CH_3C_6H_5)_2$. Entsteht aus 1 Thl. Glycoson, 10 Thln. Wasser und Ueberschuss an

Methylphenylhydrazin und Essigsäure beim Stehen oder kurzen Erwärmen auf 70°. Erst fällt Oel, dann erscheinen Krystalle. In Wasser fast unlöslich, in Aether schwer, in heissem Benzol leichter löslich. Schmp. 152°. Mit Glucose selbst war es nicht zu erhalten.

Glycoson bildet nach FISCHER beim Erhitzen mit Wasser im Rohr oder beim Kochen mit Säuren Furfurol, ferner beim Erhitzen mit Salzsäure Lävulinsäure.

Glycoson wird von Zinkstaub und Essigsäure in Lävulose, und diese mit Natriumamalgam in Mannit verwandelt, Glucose entsteht nicht wieder, und folglich ist Glucose durch den Weg über das Glycoson in Lävulose, verwandelt worden (s. pag. 33).

Anhydroglyco-m-p-Diamidotoluol, $C_6H_{10}O_4 \cdot N_2C_6H_3 \cdot CH_3$ (285). Entsteht aus wässerigen Lösungen von Glycoson und Orthotoluylendiamin ohne Zusatz von Säure im Wasserbade. Feine, biegsame, farblose Nadeln. Schmp. etwas über 180°.

Anhydrogluco-o-Diamidobenzol (285), $C_6H_{10}O_4 \cdot N_2 \cdot C_6H_4$, entsteht aus Glucose oder Glycoson und Orthophenylendiamin.

Glucosebenzoylhydrazid (285a), $C_6H_{12}O_5 \cdot N_2H \cdot C_7H_5O$, entsteht nach WOLFF (285a), wenn die äquivalenten Mengen von Glucose und Benzoylhydrazin mit 96proc. Alkohol 5—6 Stunden gekocht werden. Beim Erkalten oder Verdampfen erhält man die Substanz. Weisse Nadeln, löslich in Alkohol, schwer löslich in kaltem Wasser, zersetzt sich beim Kochen mit Wasser, indem die Bestandtheile partiell regenerirt werden; dies wird vollständig, wenn man Benzaldehyd zusetzt, welcher das Benzoylhydrazin ausfällt, und aus dem Filtrat kann man die Glucose gewinnen.

Dies Ausfällen mit Benzoylhydrazin, kann zur Abscheidung von Glucose aus Gemengen mit Lävulose etc. dienen.

Glucosenitrobenzoylhydrazid, $C_6H_{12}O_5 \cdot N_2H \cdot C_7H_4(NO_2)O$, entsteht nach HERZFELD (285b) aus den Bestandtheilen beim Kochen mit 96proc. Alkohol, und fällt in Nadeln aus.

Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, zersetzt sich mit Wasser beim Kochen theilweise und beim Stehen unter Zusatz von Benzaldehyd völlig in die Bestandtheile. Sehr schwer in Alkohol, leichter in Methylalkohol löslich. Dreht stark links.

Glucosebenzolsulfonhydrazin (285a), $C_6H_{12}O_5 \cdot N_2H \cdot SO_2C_6H_5$, entsteht nach WOLFF aus den Bestandtheilen durch Erhitzen mit Alkohol. Nädelchen. Schmp. 154 bis 155°. Schwer in kaltem, leichter in warmem Wasser löslich. Erhitzen mit Wasser auf 70° bringt Zersetzung hervor.

Glucoseamidoguanidin. Wie mit Phenylhydrazin reagirt Dextrose nach WOLFF (286), sowie nach HERZFELD und WOLFF (287) mit Amidoguanidin, welches nach THIELE (288) die Constitution, $CNH \begin{matrix} NH_2 \\ NH \cdot NH_2 \end{matrix}$, also ebenfalls die Hydrazingruppe, besitzt, indem Wasser abgespalten wird.

Bei Anwendung von Salzen des Amidoguanidins entstehen Salze der obigen Verbindung, z. B.



$$CN_4H_6 \cdot HCl + C_6H_{12}O_6 = C_7H_{16}N_4O_5 \cdot HCl + H_2O.$$

Salzsaures Dextroseamidoguanidin, $C_7H_{16}N_4O_5 \cdot HCl + H_2O$. 18 Grm. Dextrose, 100 Cbcm. 96% Alkohol, etwas Wasser, so dass sich die Hälfte der Dextrose löst, 11·05 Grm. Amidoguanidinchlorhydrat werden im Wasserbade gelinde erwärmt, und nach der Lösung bei Seite gestellt, worauf das Produkt krystallisirt. Schöne, rhombische Krystalle. Schmelzpunkt der getrockneten Substanz 165°. Sehr leicht in Wasser, weniger in Alkohol, fast nicht in Aether löslich. Dreht links, $(\alpha)_D = -8 \cdot 94°$. Säuren und Alkalien zersetzen es.

Schwefelsaures Dextroseamidoguanidin. Tafeln. Dreht links. Das saure Sulfat ist ein Syrup.

Salpetersaures Dextroseamidoguanidin. Durch Schmelzen von Dextrose und Amidoguanidinnitrat zu erhalten. Nadeln. Schmp. 180°.

Essigsaures Dextroseamidoguanidin. Nadeln.

Ein anhydrisches Acetat des Dextroseamidoguanidins, $C_{19}H_{26}N_4O_{10} + H_2O$, entsteht aus Dextroseamidoguanidinnitrat mit essigsaurem Natron und Acetanhydrid, es enthält 6 Acetyl- oder Acetatgruppen. Mikroskopische Nadeln. Löslich in Wasser, Alkohol, Essigsäure, kochendem Benzol, nicht in Ligroïn. Dreht stärker links als das Dextroseamidoguanidinnitrat. Mit Baryt werden 5 Acetylgruppen entfernt, und es entsteht ein Anhydromonoacetylderivat, $C_9H_{16}N_4O_5 + 2H_2O$. Rhombische Krystalle, in Wasser und Alkohol löslich. Dreht rechts. Reducirt nach dem Erhitzen mit Säure FEHLING'sche Lösung nicht.

Glucose löst sich nach LOBRY DE BRUYN und FRANCHIMONT (289) ziemlich leicht in methylalkoholischem Ammoniak (100 bis 125 Grm. in ½ Liter), und allmählich scheiden sich Krystalle einer mit Glucosamin aus Chitin isomeren Base aus; sie geben beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure den Stickstoff ab.

Glucoseoxim, $C_6H_{12}O_5 \cdot NOH$. Entsteht nach JACOBI (290) aus Hydroxylamin und Traubenzucker beim Verdunsten. Feine Prismen. Schmp. 136 bis 137°. Leicht löslich. Schmeckt schwach süss. Reducirt FEHLING'sche Lösung in der Wärme. Dreht links, $(\alpha)_D$ nach 18 Stunden = −2·2°, die Anfangsdrehung ist stärker.

Reactionen der Glucose.

Cuprammoniumsulfat und Cuprammoniumacetat, d. h. Kupfersulfat oder -acetat in möglichst wenig Ammoniak, fällen Glucoselösungen nach einiger Zeit [GUIGNET (291)].

Auch Thymol und Schwefelsäure geben nach LINDO (292) mit den Glycosen Farbenreactionen.

Beim Erhitzen mit Kupfersulfat scheiden concentrirte Lösungen von Glucose nach MONNET (293) langsam Kupfer in Kryställchen aus; mit alkalischen Kupferlösungen wandelt sich das erst ausgeschiedene Kupferoxydul bei längerem Kochen in amorphes Kupfer um.

Methylenblau wird nach IHL (294), WOHL (295) beim Erwärmen mit Dextroselösung oder diabetischem Harn und Natron entfärbt. Da der normale Harn geringe Quantitäten reducirender Stoffe enthält, muss man ihn vor der Prüfung mit 9 Thln. Wasser verdünnen.

Safranin wird nach CRISMER (296) von einer mit Soda versetzten Glucoselösung entfärbt. Harnsäure, Kreatin und einige andere Substanzen, welche FEHLING'sche Lösung entfärben, sollen dies nicht thun, Eiereiweiss dagegen bewirkt ebenfalls Entfärbung.

HOPPE-SEYLER (297) weist Zucker im Wein und Harn durch die mit Orthonitrophenylpropiolsäure und Natron eintretende Blaufärbung (Indigobildung) nach. 5·76 Grm. obiger Säure werden in 100 Cbcm. 10proc. Natronlauge gelöst und dann zu 1150 Cbcm. verdünnt. 5 Cbcm. dieser Flüssigkeit geben beim Erwärmen mit 10 Tropfen Harn während $\frac{1}{4}$ Stunde kaum Reaction, wenn nichts Reducirendes vorhanden ist; 0·5% an reducirender Substanz bringt Bläuung hervor. Normaler Harn giebt erst, wenn 1 Cbcm. desselben zugesetzt wird, Grünfärbung. Eiweiss stört wenig, 2% Eiweiss oder Ueberschuss an Zucker machen die Reaction roth.

Nach ROSENBACH (298) giebt Glucoselösung beim Kochen mit etwas Natronlauge und Nitroprussidnatriumlösung eine braunrothe bis orangerothe Farbe. Ebenfalls zuckerhaltige Harne; beim Ansäuern geben darauf die Mischungen mit zuckerhaltigem Harn eine bläuliche, diejenige mit zuckerfreiem Harn eine grünliche Farbe.

Als Reaction auf Glucose und Zuckerarten (auch Stärke etc.) benutzen E. FISCHER und JENNINGS (299) die Herstellung von Resorcinderivaten und das Verhalten der letzteren gegen FEHLING'sche Lösung. Man versetzt 2 Cbcm. der Zuckerlösung mit 0·2 Grm. Resorcin, leitet unter Kühlung Salzsäuregas ein und lässt 1 bis 2 Stunden stehen; darauf verdünnt man, sättigt mit Natron und kocht mit etwas FEHLING'scher Lösung, worauf eine sehr charakteristische schön rothe Färbung eintritt, falls Zucker etc. vorhanden waren.

Zur Auffindung von Zucker im Harn hat VON JAKSCH (300) die Phenylhydrazinprobe empfohlen. Man erhitzt in einem Probirglase 6 bis 8 Cbcm. Harn mit 2 Messerspitzen salzsaurem Phenylhydrazin und 3 Messerspitzen essigsaurem Natron und eventuell etwas Wasser 20 bis 30 Minuten im kochenden Wasserbade, setzt dann in kaltes Wasser und untersucht den bei irgend erheblicher Menge Zucker bald entstehenden Niederschlag nach einigen Stunden (HIRSCHL) mikroskopisch. Sind unter dem Niederschlag gelbe Nadeln einzeln oder in Drusen zu sehen, so ist Zucker vorhanden, gelbe Plättchen oder braune Kügelchen beweisen nicht die Gegenwart von Zucker. Verschiedene empfehlen diese Probe warm, 0·1 $\frac{0}{0}$, ja 0·03 $\frac{0}{0}$ Zucker soll auf diese Weise zu entdecken sein. HIRSCHL (300) schreibt die oben genannten amorphen Plättchen oder die Kugeln der Gegenwart von Glucuronsäure in dem betreffenden Harn zu.

Beim Schütteln von diabetischem Harn und in geringerem Maasse von normalem Harn mit Benzoylchlorür und Natron nach BAUMANN's Verfahren erhält man Niederschläge von Glucosebenzoaten (s. d.).

WEDENSKI (301) versetzt frischen Harn mit etwas Natronlauge, filtrirt die gefällten Phosphate ab, und schüttelt 100 Cbcm. des Filtrates mit 3 bis 5 Cbcm. Benzoylchlorid und 25 bis 40 Cbcm. Natronlauge von 10 bis 12 $\frac{0}{0}$ bis zum Verschwinden des Benzoyl-

chlorid-Geruches. Er erhielt aus 100 Cbcm. Harn zwischen 0·138 und 1·309 Grm. Benzoate, BAISCH (302) aus 1 Liter Harn etwas über 2 Grm. Benzoate. SALKOWSKI (303) erhielt aus 100 Cbcm. Harn 0·1 bis 0·36 Grm. Siehe auch LUTHER (304).

Man nimmt nach VON UDRANSKI, VON FODOR (305) und BAISCH (279) auf 100 Cbcm. Harn 10 Cbcm. Benzoylchlorid und 80 bis 100 Cbcm. 10proc. Natronlauge und schüttelt bis zum Verschwinden des Geruches nach Benzoylchlorid. Der Niederschlag wird sofort abfiltrirt, gewaschen, mit verdünnter Salzsäure zerrieben, gewaschen, getrocknet. Der aus normalem Harn gewonnene geringe Niederschlag enthält nach BAISCH ausser Glucose noch ein nicht gährendes Kohlenhydrat, welches ein bei 175 bis 180° schmelzendes Osazon liefert [Isomaltose (220)], und ferner vielleicht thierisches Gummi (BAISCH).

Die von IHL und besonders von MOLISCH zur Auffindung von Zuckerarten benutzte Reaction mit aromatischen Alkoholen und speciell α-Naphtol bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure ist von VON UDRANSKI (306) zu einer allgemeinen Methode ausgearbeitet und als »Naphtolprobe« oder auch »Furfurolprobe« eingeführt worden. Der Name beruht darauf, das nach VON UDRANSKI selbst sehr verdünntes Furfurolwasser bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure ebenso wie mit Gallensäure (MYLIUS) auch mit zahlreichen anderen Stoffen, u. a. mit α-Naphtol, eine schöne rothviolette Reaction und gewisse Spectralabsorptionserscheinungen liefert. Da dieselbe Reaction nun beim Zusammenbringen von verdünnten Zuckerlösungen mit α-Naphtol und Schwefelsäure entsteht, und da nach H. SCHIFF beim Erhitzen von Zuckerlösungen mit concentrirter Schwefelsäure stets Furfurol entsteht, so wird die obige Zucker-α-Naphtolreaction nach MOLISCH und VON UDRANSKI als Naphtol-Furfurolreaction bezeichnet. Man bringt zu diesem Zweck einen Tropfen der betreffenden Zuckerlösung oder auch von Harn etc. mit 2 Tropfen einer 15proc. alkoholischen Lösung von α-Naphtol in einem reinen Reagensglase

zusammen und lässt 1 bis 2 Cbcm. ganz reine concentrirte Schwefelsäure am Rande des Glases hinunterlaufen, so dass sie unterhalb der trüben oberen Flüssigkeit sich sammelt (s. auch weiter unten).

An der Berührungsfläche der Schichten zeigt sich ein grüner Ring und oberhalb eine rothe Zone, welche, wenn man nun abkühlt und etwas schüttelt, carmoisinroth mit einem Stich ins Blaue wird.

Dies tritt noch mit Zuckerlösungen von nur 0·05 % und stets mit diabetischem Harn ein, selbst wenn dieser auf das Zehnfache mit Wasser verdünnt war, da ein Harn mit 0·5 % Zucker, auf das Zehnfache verdünnt, 0·05 % Zucker enthält. Giebt ein auf das Zehnfache verdünnter Harn dagegen die Reaction nicht, so hält er weniger als 0·5 % Zucker und ist nicht als diabetisch zu betrachten.

Die Reaction tritt mit allen Kohlenhydraten und auch mit Glucuronsäure ein.

Diese Reaction ist von LUTHER (307), von ROOS (308), von TREUPEL (309) und zwar unter dem Namen »Furfurolreaction« geprüft und bestätigt worden. Es ist zur sicheren Erhaltung guter Resultate nöthig, a) ganz reine Schwefelsäure, b) reines α-Naphtol, c) reinen Alkohol (zur Naphtollösung) oder aber Chloroform anzuwenden, da sonst störende grüne Farben auftreten können. Ferner ist gut, zu dem Tropfen Zuckerlösung ½ Cbcm. Wasser und dann erst 1 Cbcm. concentrirte Schwefelsäure zu geben, da auf diese Weise stärkere Erwärmung und bessere Reaction eintritt, so dass die untere Grenze des Gehaltes an Zucker, bei welcher noch Reaction eintritt, weiter auf 0·02 % erniedrigt wird. S. a. bei Rohrzucker.

Eine andere von VON UDRANSKI als »SCHIFF'sche Furfurolreaction« bezeichnete Reaction beruht darauf, dass Kohlenhydrate irgend welcher Art nach SCHIFF beim Erhitzen für sich und auch mit concentrirter Schwefelsäure etwas Furfurol geben, welches ein

über die Mischung gehaltenes Papier mit Xylidin- oder Anilinacetat roth färbt.

Man erhitzt einen Tropfen Zuckerlösung oder verdünnten Harn mit 1 Cbcm. concentrirter Schwefelsäure in einem reinen Reagensrohr und hält in die Mündung ein Streifchen Filtrirpapier, welches mit einer Lösung von Xylidin in Eisessig und wenig Alkohol getränkt und getrocknet war.

Bei Gegenwart von 0·2$\frac{0}{0}$ Zucker in dem angewandten Tropfen Zuckerlösung tritt dann noch Röthung ein, und, wenn der Harn mit 4 Thln. Wasser verdünnt ist und die Reaction nicht giebt, ist er nicht diabetisch.

Da Eiweiss ähnliche Reactionen wie Zucker liefert, so muss eiweisshaltiger Harn vor der Probe enteiweisst werden, und zwar nicht mit Salpetersäure, da diese die Furfurolreactionen stört.

Die Schiff'sche Furfurolreaction giebt nach von Udranski jeder Harn, und somit ist stets Kohlenhydrat vorhanden, sei es Zucker, sei es thierisches Gummi oder auch ein Glucuronsäurederivat (Tollens). Fällt man mit Benzoylchlorür und Natron, so giebt der Niederschlag die Reaction sehr stark, aber auch das Filtrat giebt sie noch, wenn man nicht 1 Tropfen, sondern mehrere Cbcm. zu der Reaction verwendet. (Siehe über Furfurolbildung aus Kohlenhydraten bei Pentosen). S. weiter über Harnprüfung auf Zucker (309a).

Quantitative Bestimmung der Glucose. (Handbuch I, pag. 76.) Die wichtigste chemische Bestimmungsmethode der Dextrose ist nach wie vor diejenige mit alkalischer Kupferlösung, d. h. der sogen. Fehling'schen Lösung.

Hier ist zu der titrimetrischen Bestimmung nach Soxhlet zu bemerken, dass nach brieflicher Mittheilung Soxhlet's die Vorschrift zur Herstellung der blauen Kupferlösung (34·639 Grm. Kupfervitriol zu 500 Cbcm. gelöst) richtig ist, diejenige zur Herstellung

der weissen alkalischen Lösung dagegen etwas anders aufgefasst werden muss, als dem wirklichen Wortlaut der gegebenen Vorschriften entspricht. Man soll nach dieser brieflichen Mittheilung 173 Grm. Seignettesalz in Wasser lösen, 100 Cbcm. Natronlauge, worin 51 Grm. NaOH enthalten sind, zusetzen, und dann mit Wasser zu 500 Cbcm. auffüllen.

Soxhlet's Originalarbeiten sind mit so hergestellter Lösung ausgeführt, von verschiedenen Seiten [u. A. von Preuss und Herzfeld (310)] sind dagegen ähnliche Arbeiten mit der zu mehr als 500 Cbcm. aufgefüllten Lösung ausgeführt, und, da bis jetzt kein Widerspruch erhoben ist, kann man denken, dass beide Lösungen bei der Bestimmung von Dextrose gleiche Resultate geben. Doch ist dies meines Wissens noch nicht speciell geprüft.

Bornträger (311) räth, zur Controle der Fehling'schen Lösung eine Invertzuckerlösung von 0·5 Grm. in 100 Cbcm. dadurch herzustellen, dass man 19 Grm. reinen Rohrzucker mit 10 Cbcm. Salzsäure von 1·188 spec. Gew. zu 100 Cbcm. löst, diese Lösung über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt und dann 25 Cbcm. dieser Lösung nach Zusatz von Lackmus mit Natron neutralisirt und zu 1 Liter auffüllt.

Salkowski (326) empfiehlt zur Zuckerbestimmung im Harn 10 Cbcm. Harn, 20 Cbcm. frische Fehling'sche Lösung, 80 Cbcm. Wasser zu kochen, dann mit Salzsäure schwach anzusäuern, etwas mit ausgekochtem Wasser zu verdünnen und mit Rhodanammonium zu versetzen. So wird das gelöste Kupferoxydul als Kupferrhodanür gefällt, nach 24 Stunden abfiltrirt, getrocknet, gewogen.

Politis (312) erhitzt die Glucoselösung mit einem Ueberschuss an einer besonderen $\frac{1}{10}$ normalen Fehling'schen Lösung, filtrirt das Kupferoxydul ab und titrirt das noch vorhandene Kupfer nach dem Ansäuern mit Jodkalium und unterschwefligsaurem Natron.

Causse (313) räth, zu 10 Cbcm. Fehling'scher Lösung 20 Cbcm. Wasser und 4 Cbcm. einer 5proc. Lösung von Blutlaugensalz zu geben, zu kochen und die Zuckerlösung einfliessen zu lassen, worauf Entfärbung ohne Absatz von Kupferoxydul

das Ende des Titrirens anzeigt. Controleproben stehen noch aus. Nach Versuchen von POTT in Göttingen scheint die Methode keine Vortheile vor dem älteren Verfahren zu bieten (TOLLENS).

Zur gewichtsanalytischen Bestimmung der Dextrose nach ALLIHN ist zu bemerken, dass Handbuch I, pag. 77, Z. 14 v. u., 60 Cbcm. zu lesen sind; folglich sind:

30 Cbcm. blaue Kupferlösung nach ALLIHN,
30 Cbcm. weisse alkalische (kalihaltige) Lösung nach ALLIHN,
60 Cbcm. Wasser,
25 Cbcm. Zuckerlösung

aufzukochen, abzufiltriren, zu waschen, zu reduciren etc.

Verschiedene bei den Zuckeranalysen in Betracht kommende Tabellen sind von WEIN (314) für den bequemen Gebrauch zusammengestellt worden.

Man kann auch nach WEIN (315) statt der ALLIHN-schen Lösung die SOXHLET'sche (natronhaltige) Lösung anwenden, muss dann jedoch WEIN's andere Tabelle zur Reduction des gewogenen Kupfers auf Dextrose anwenden. Im übrigen arbeitet man ebenso.

Statt der Asbestfiltrirröhren wenden manche Chemiker noch Papierfilter an, und manche empfehlen neuerdings wieder das Wägen des durch Rösten des Kupferoxyduls an der Luft entstehenden Kupferoxydes, so z. B. PRAGER (316), welcher Zweifel an der Unveränderlichkeit des zum Filtriren benutzten Asbestes hegt. Noch andere Methoden empfehlen u. A. GAUD (317).

Wegen einiger Nachtheile, welche die verschiedenen »FEHLING'schen Lösungen« besitzen, und wegen der Einwirkung, welche bei längerem Kochen auch Rohrzucker auf die FEHLING'sche Lösung hat, so dass z. B. die Invertzuckerbestimmung neben Rohrzucker dadurch beeinflusst wird, ist in neuerer Zeit vielfach mit Lösungen von Kupfercarbonat in Kaliumcarbonat gearbeitet, von welchen die erste von SOLDAINI (318) angegeben ist,

und welche jetzt collectiv als »SOLDAINI'sche Lösungen« aufgeführt werden.

A. SOLDAINI löste ursprünglich 15 Grm. Kupfercarbonat in 416 Grm. Kaliumbicarbonat, welche in Wasser gelöst waren, und verdünnte zu 1400 Cbcm.

Später gab E. SOLDAINI folgende Vorschrift: 3·464 Grm. Kupfervitriol und 297 Grm. doppelt kohlensaures Kali löse man in Wasser zu 1 Liter, koche längere Zeit und fülle zu 1 Liter auf.

100 Cbcm. dieser blauen Lösung werden zum Sieden erhitzt, und nach und nach mit Zuckerlösung bis zur Entfärbung und Abscheidung von Kupferoxydul versetzt. Ein zweiter definitiver Versuch mit der durch den ersten annähernd ermittelten Menge Zuckerlösung giebt die genau erforderliche Menge an Cbcm. der Zuckerlösung an. Das Kochen muss $\frac{1}{4}$ Stunde dauern.

DEGENER und SCHWEIZER (319), BODENBENDER und SCHELLER (320), STRIEGLER (321) wandten andere Verhältnisse an, und STRIEGLER gab eine Tabelle für Invertzucker.

PREUSS (322) wendet 15·8 Grm. Kupfervitriol und 594 Grm. Kaliumbicarbonat, zu 2 Liter aufgefüllt, an und kocht 150 Cbcm. dieser Lösung 10 Minuten mit der Invertzuckerlösung. Er giebt eine Tabelle hierzu.

HERZFELD (323) lässt 6·756 Grm. Kupfervitriol zu 100 Cbcm. gelöst, in eine Lösung von 297 Grm. Kaliumbicarbonat in $\frac{3}{4}$ Liter Wasser giessen, das Gemisch eine Stunde im Wasserbade erwärmen und zu 1 Liter auffüllen. 100 Cbcm. dieser Lösung und 50 Cbcm. der Zuckerlösung (vorzugsweise Rohrzuckerlösung, deren Gehalt an Invertzucker bestimmt werden soll), werden rasch zum Kochen erhitzt und 5 Minuten im Kochen erhalten. Darauf setzt man 100 Cbcm. kaltes Wasser zu, filtrirt ab, reducirt zu Kupfer u. s. w. Hierauf folgen Tabellen.

OST (324) löst 23·5 Grm. Kupfervitriol einerseits und andererseits 250 Grm. einfach kohlensaures Kali mit 100 Grm. doppelt kohlensaurem Kali in Wasser, giesst die Kupferlösung in die Kaliumcarbonatlösung, mischt und füllt zu 1 Liter auf. Man kann die Lösung wie die FEHLING'schen Lösungen zum Titriren benutzen, besonders aber ist sie zur gewichtsanalytischen Bestimmung der verschiedenen Zuckerarten brauchbar. 50 Cbcm. der obigen Kupferlösung werden mit Zuckerlösung und so viel Wasser, dass das Gesammtvolum 75 Cbcm. ist, 10 Minuten mässig gekocht und dann abgekühlt. Das Kupferoxydul wird auf einem Asbestfilter gesammelt, mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und im Wasserstoffstrom reducirt.

OST giebt Tabellen für Glucose (Dextrose), Lävulose (Fructose), Invertzucker, Galactose, Arabinose, und es zeigt sich, dass die von den Zuckerarten abgeschiedenen Kupferoxydulmengen erheblich (bis zum doppelten) grösser sind, als die aus FEHLING'scher Lösung niedergeschlagenen. Ferner zeigt sich, dass die verschiedenen Zuckerarten auch gegen diese Lösung sich etwas verschieden verhalten. Weniger gut lässt sich Milchzucker auf diese Weise bestimmen.

SCHMÖGER (325) hat die OST'sche Kupfercarbonatlösung eingehend geprüft und ist im allgemeinen recht einverstanden mit deren Anwendung. Er fand jedoch, dass, wenn die zu prüfenden Flüssigkeiten Kalk enthalten, dieser sich theilweise mit dem Kupferoxydul niederschlägt, und dass aus einer zu kupferreichen Lösung sich leicht beim Kochen Kupferoxyd abscheidet.

Mehrfach wird zum Zweck der Zuckerbestimmung im Harn die Gährungsmethode in der Weise angewandt, dass das specifische Gewicht des ursprünglichen und des nach Hefezusatz vergohrenen Harns bestimmt wird. Die Differenz wird dann mit einem bestimmten Faktor (nach ROBERTS 230, MANASSEÏN 219, ANTWEILER und BREIDENBEND

218 resp. 263, Worm-Müller 218 bis 274) multiplicirt, damit man den Procentgehalt des Harns an Zucker erhält. Abgesehen davon, dass, wie Budde (327) zeigt, die Faktoren je nach dem Zuckerreichthum des Harns wechseln müssen, scheint mir die Methode wegen der wohl kaum stets gleichmässig zu leitenden Gährung nicht mehr zu leisten, als das direkte Auffangen der Kohlensäure in irgend einem der kleinen Gährungsapparate, welche in Gebrauch sind, in welche man Harn mit Hefe giebt, und in welchen man das Volum der Kohlensäure bestimmt.

Ein Aräometer zur specifischen Gewichts-Bestimmung des Harns vor und nach der Gährung hat Schütz (328) construirt.

Die verschiedenen Methoden zur Bestimmung des physiologischen Zuckers im normalen Harn hat Roos (308) auf Thierharn angewandt und mit Hundeharn mittelst der »Furfurolprobe« Färbungen, welche 0·32 bis 1·46 % Glucose entsprechen, mittelst der Benzoylprobe 0·46 bis 1·21 % Benzoësäureester erhalten; Kaninchen- und Pferdeharn gaben weniger, und zwar fiel nach vorherigem Zusatz von Bleiacetat und Filtration das mit Phenylhydrazin entstehende Osazon erst beim Erkalten in langen, schlanken Nadeln aus, welche bei 192 bis 194° schmolzen (Maltosazon? Tollens).

Zur Bestimmung von Zucker im Blut erhitzte man das Blut nach Claude Bernard mit Glaubersalzlösung und Essigsäure und untersuchte das Filtrat mit Fehling-scher Lösung u. s. w.

Nach Schmidt-Mühlheim und Seegen setzt man Eisenchlorid und essigsaures Natron zum Blut, erhitzt und untersucht das Filtrat.

Noch besser förderlich und klärend wirkt nach Abeles (329) eine Lösung von essigsaurem Zink in Alkohol mit kohlensaurem Natron. Man mischt 50 Cbcm. Blut mit 50 Cbcm. absolutem Alkohol, welcher

2·5 Grm. essigsaures Zink enthält, filtrirt und presst das Coagulum ab, extrahirt das Letztere mit Alkohol und macht die gemischten Filtrate mit kohlensaurem Natron alkalisch. Das völlig klare Filtrat wird auf 20 bis 30 Cbcm. eingedunstet, mit Wasser verdünnt, mit noch etwas Zinkacetat und kohlensaurem Natron versetzt, zu 300 Cbcm. aufgefüllt, filtrirt und wie gewöhnlich titrirt.

Nach dieser Methode erhielt PICKARDT (223) schöne, klare Flüssigkeiten, aus welchen schliesslich bei 204 bis 205° schmelzendes Glycosazon sich fällen liess.

Zur Bestimmung des Zuckers im Wein muss man letzteren vorher entfärben, dies geschieht entweder mit Bleiessig und zwar nach BORNTRÄGER (330) nach vorherigem Eindampfen des mit Natron gesättigten Weines und Wiederauflösen, oder aber nach VOGEL (331) einfacher mit Thierkohle. S a. KÖNIG und KARSCH bei Fructose.

Allgemeines über die Bestimmung von Zuckerarten, Stärke etc. in reinem Zustande oder in Vegetabilien findet man in der Abhandlung von E. SCHULZE (332).

Anhang zu d-Glucose.

a) **Anhydro-Glucose**, $C_6H_{10}O_5$. Lävoglucosan.

Die Formel ist nach RAOULT controlirt (es ist die Formel der Saccharine).

Dieser von TANRET (333) Lävoglucosan genannte, schön krystallisirte Stoff entsteht beim längeren Kochen der Glycoside Piceïn, Salicin, Coniferin mit starkem Barytwasser neben den sonstigen Spaltungsprodukten der betreffenden Glycoside, welche durch Ausschütteln mit Aether entfernt werden. Man reinigt durch Krystallisation. Grosse, rhombische Krystalle, sehr leicht in Wasser und Alkohol löslich. Schmp. 178°. Dreht links, $(\alpha)_D = -66{\cdot}6°$, in stärkerer Concentration $-71{\cdot}5°$, in Alkohol $= -70{\cdot}5°$, in Essigäther $= -77°$.

Es reducirt nicht FEHLING'sche Lösung und gährt nicht. Kochen mit verdünnter Schwefelsäure hydrolysirt es zu Glucose. Die Lösungen lösen viel Kalk und Baryt auf.

Lävoglucosan-Tribenzoat, $C_6H_7O_2(C_7H_5O_2)_3$. Mit Benzoylchlorid und Natron erhalten. Pulverförmig. Schmp. 194°.

Lävoglucosan-Triacetat, $C_6H_7O_2(C_2H_3O_2)_3$. Mit Essigsäure-Anhydrid und Chlorzink erhalten. Feine Nadeln. Schmp. 107 bis 108°. Leicht in Alkohol und Aether löslich. Dreht links, $(\alpha)_D = - 45{\cdot}5°$.

b) **Glycosamin,** $C_6H_{13}NO_5$. Das bekanntlich aus Chitin mit Salzsäure entstehende Glycosamin erhielt WINTERSTEIN (333a) aus Pilzcellulose mit concentrirter Salzsäure.

Nach HOPPE-SEYLER (333c) giebt Chitin beim Schmelzen mit Kali neben Essigsäure eine in verdünnter Essigsäure und verdünnter Salzsäure leicht lösliche Substanz, das Chitosan, dessen salzsaures Salz quadratische Krystalle bildet. Chitosan liefert mit Essigsäure-Anhydrid Chitin zurück, mit Propionsäure-Anhydrid und mit Benzoësäure-Anhydrid liefert es analoge Chitine.

Mit concentrirter Salzsäure giebt Chitosan Glycosamin.

Glycosamin-Pentabenzoat, $C_6H_8N(C_7H_5O_2)_5$, erhielt PUM (334) aus Glycosamin mit Benzoylchlorid und Natron.

Schneeweisse Nadeln. Schmp. 203°. KUENY (335) erhielt dagegen das Tetrabenzoat, $C_6H_9NO(C_7H_5O_2)_4$, ebenso wie BAUMANN (336) es ursprünglich gefunden hatte. Letzteres ist recht indifferent, es reagirt weder mit Phenylhydrazin, noch mit Blausäure. Mit rauchender Salpetersäure geht es in Dibenzoat über. Mit Methyljodür verbindet es sich (336).

c) **Mycosin,** $C_{14}H_{28}N_2O_{10}$. Ein von GILSON (333b) aus den Pilzen *Claviceps purpurea* und *Agaricus campestris*

nach den Methoden, welche man zur Isolirung und Reinigung der Cellulose anwendet, erhaltener amorpher Stoff, welcher mit dem Glycosamin zusammenhängt und vielleicht dem Methylglycosamin, $C_6H_{12}(CH_3)NO_5$, sehr nahe steht [s. o. WINTERSTEIN (333 a)].

Man extrahirt die Pilze mit Aether, verdünnter Natronlauge, sowie durch Kochen mit $2\frac{1}{2}$proc. Schwefelsäure, digerirt den Rückstand mit chlorsaurem Kali und Salpetersäure und schmilzt ihn mit Kali.

Das Mycosin ist stickstoffhaltig, es färbt sich mit Jod und Schwefelsäure violettrosa und ist unlöslich in Kupferoxyd-Ammoniak. Sehr verdünnte Salzsäure, sowie verdünnte Essigsäure lösen es auf, concentrirtere Salzsäure fällt es als Chlorhydrat aus, ebenso Kalilauge.

Chlorwasserstoffsaures Mycosin, $C_{14}H_{28}N_2O_{10}$, 2HCl, mikrokrystallinisches Pulver.

Schwefelsaures Mycosin. Durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure zu erhalten.

b) l-Glucose, $C_6H_{12}O_6$.

Antilogon der d-Glucose.

Sie entsteht nach E. FISCHER (337) aus l-Gluconsäurelacton mit Natriumamalgam in saurer Lösung. Man beseitigt das Natron als Sulfat mittelst Alkohols und lässt den resultirenden Syrup krystallisiren. Kleine, harte, prismatische Krystalle, welche meist Warzen bilden. Schmp. 141 bis 143°. Sehr ähnlich der d-Glucose, doch krystallisirt sie leichter. Schmeckt süss. Dreht links, $(\alpha)_D = -51{\cdot}4°$.

l-Glucose zeigt mit Bierhefe keine Gährung.

Osazon. l-Glycosazon, $C_6H_{10}O_4 \cdot (N_2HC_6H_5)_2$. Gelbe Nadeln. Schmp. 205°. Identisch mit dem Osazon aus l-Mannose und l-Fructose, dreht links (0·1 Grm. Osazon in 12 Grm. warmem Eisessig gelöst, giebt im 1 Decim.-Rohr —0·85°).

l-Glucose-Diphenylhydrazon, $C_6H_{12}O_5 \cdot N_2(C_6H_5)_2$. Man erhitzt 1 Thl. l-Glucose, in Alkohol gelöst, mit $1\frac{1}{2}$ Thl. Diphenylhydrazin 2 Stunden auf 100° im geschlossenen Rohr, verdampft,

reinigt das Oel mit Wasser, krystallisirt aus heissem Wasser um. Farblose, schwerlösliche Nadeln, ähnlich dem d-Derivat. Schmp. 163 bis 164°.

l-Glucose bildet nach E. FISCHER (338) mit Alkohol und Salzsäure ein bisher amorphes Methyl-l-Glucosid, welches durch Invertin nicht gespalten wird.

c) **i-Glucose**, $C_6H_{12}O_6$.

Entsteht beim Mischen gleicher Theile d- und l-Glucose (337). Syrup. (Mischung von d- und l-Glucose oder racemische Verbindung? Inaktiv. Mit Hefe vergährt d-Glucose, und es bleibt l-Glucose zurück.

Mit Phenylhydrazin bildet es beim Erhitzen Phenylglycosazon.

i-Glucose-Diphenylhydrazon, $C_6H_{12}O_5 \cdot N_2(C_6H_5)_2$. Entsteht wie die Isomeren. Feine, farblose Blättchen. Schmp. 132 bis 133° (30° niedriger als die Isomeren).

B. **Mannose***).

Kommt als d-, l-, und i-Mannose vor. Configuration pag. 15.

d-Mannose, $C_6H_{12}O_6$ (s. Handb. VI, pag. 222, 268 unter Isomannitose).

Seminose.

Eine bis jetzt nur amorph erhaltene Hexose, welche von E. FISCHER (435) aus dem Mannit durch Oxydation mit Salpetersäure neben Lävulose (das Gemenge bei der wurde früher als Mannitose beschrieben) gewonnen und von ihm und HIRSCHBERGER (436) genau untersucht und beschrieben ist.

---

*) Lävulose oder Fructose, welche wegen der gemeinschaftlichen Entstehung aus dem Rohrzucker und des gemeinschaftlichen Vorkommens in Pflanzensäften meistens im Anschluss an die Dextrose oder Glucose betrachtet wird, findet man weiter unten beschrieben, weil sie sich von Glucose, Mannose etc. durch ihre Constitution — sie ist eine Ketose — unterscheidet.

Mannose entsteht ebenfalls durch Hydrolyse aus vielen Pflanzenstoffen und zwar aus dem in den letzteren enthaltenen Mannan oder Seminin.

Reiss (437) erhielt sie aus einer grossen Reihe von Pflanzenstoffen mit verdickten Zellwänden, speciell aus verschiedenen harten Samen oder Früchten, wie Steinnüssen, Dattelkernen, und nannte sie Seminose.

Früher schon wurde sie auf diese Weise von Gans und Tollens (438) aus Salepknollen erhalten. Auch im Tannen- oder Fichtenholz ist sie vorhanden (439). Substanzen, welche bei der Hydrolyse Mannose geben (s. Mannan), haben ferner Loew, Ischii und Tsuji (746a, pag. 435) aus japanischen Vegetabilien hergestellt.

Einen der Mannose sehr ähnlichen Zucker erhielt Kromer (440) aus Skammonin und vielleicht Ipomoeïn durch Hydrolyse. Amorph, $(\alpha)_D = + 17{\cdot}8°$.

Synthetisch ist sie von E. Fischer hergestellt worden (s. pag. 37).

Charakteristisch und für die Auffindung und Abscheidung günstig ist die Eigenschaft der Mannose, mit Phenylhydrazin ein in Wasser sehr schwer lösliches Hydrazon, $C_6H_{12}O_5 \cdot N_2H \cdot C_6H_5$, zu geben.

Darstellung. a) Aus Mannit. Fischer (441) erwärmt 3 Kgrm. Mannit, 20 Liter Wasser, 10 Liter Salpetersäure von 1·41 spec. Gew. 5 bis 6 Stunden auf 40 bis 45°, kühlt ab, neutralisirt mit Soda und fällt die schwach essigsaure Lösung mit Phenylhydrazinacetat aus. Zersetzung des Hydrazons s. u.

b) Aus Pflanzenstoffen. Gepulverte Salepknollen (441) werden mit 6 Thln. 5proc. Schwefelsäure 4 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, und das erkaltete neutralisirte Filtrat mit Phenylhydrazinacetat gefällt.

Vortheilhafter ist die Herstellung aus Steinnüssen, den Früchten von *Phytelephas macrocarpa,* welche viel Mannan (Seminin) enthalten, und von welchen

Drehspähne als Abfallsprodukt aus Steinnuss-Knopffabriken zu haben sind.

Reiss hatte zuerst das Mannan mit 70proc. Schwefelsäure aus den Spähnen extrahirt und dann hydrolysirt, vortheilhafter ist jedoch die direkte Hydrolyse der Spähne selbst (442). 1 Thl. gesiebte Steinnussspähne, 2 Thle. 6proc. Salzsäure werden 6 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, dann gepresst und ausgewaschen. Die Lösung wird mit Kohle behandelt, neutralisirt, mit Phenylhydrazinacetat gefällt. Man erhält 37 % der Spähne an Hydrazon.

Aus dem Hydrazon erhält man die Mannose auf zwar umständlichem, aber gut ausführbarem Wege.

100 Grm. Mannosehydrazon (441) löst man in 400 Grm. Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur kühlt nach $\frac{1}{2}$ Stunde in einer Kältemischung und saugt das salzsaure Phenylhydrazin, welches sich abgeschieden hat, mittelst der Pumpe ab.

Das dunkelrothe Filtrat wird mit gleichen Theilen Wasser verdünnt, mit Bleicarbonat gesättigt, vom Chlorblei abgesogen, mit Baryt alkalisch gemacht und durch Schütteln mit Aether von Phenylhydrazin und Verunreinigungen befreit. (S. a. Herzfeld (441 a))

Die Lösung wird mit Kohlensäure und Thierkohle entfärbt, im Vacuum auf 300 Cbcm. eingedampft, von einem Rest von Chlorbarium mit Schwefelsäure und Bleicarbonat befreit. Man concentrirt zum Syrup, löst in absolutem Alkohol, fällt etwas Blei mit Schwefelwasserstoff und darauf die Mannose mit Aether aus. Man erhält 60 Grm. Syrup, welcher etwa 90 % reine Mannose enthält.

Mannose, $C_6H_{12}O_6$, wird als Syrup oder durch nochmaliges Lösen in warmem, absolutem Alkohol, Fällen mit Aether und Stehen unter absolutem Alkohol als hartes, amorphes, zerfliessliches Gummi erhalten. In absolutem Alkohol ist Mannose schwer löslich, in Aether unlöslich. Mannose dreht schwach rechts (442), $(\alpha)_D = + 14{\cdot}36°$. Mannose gährt leicht mit Bierhefe und auch mit *Saccharomyces apiculatus* (443). Sie färbt nicht fuchsinschweflige Säure. Fehling'sche Lösung wird reducirt, 1 Cbcm. = 4·307 Grm. Mannose.

Zur Entdeckung und auch zur quantitativen Bestimmung dient essigsaures Phenylhydrazin, welches nach kurzer Zeit in der Kälte oder in sehr gelinder Wärme das in Wasser fast unlösliche Mannose-Hydrazon ausfällt, während andere Zuckerarten erst bei tagelangem Stehen in der Kälte einen Niederschlag geben. Mannose giebt beim Erhitzen mit Salzsäure Lävulinsäure (441, 444), sie zersetzt sich ähnlich wie Glucose und Galactose und zwar langsamer als Lävulose.

Mit Mannose digerirte Carenz-Hefe erfüllt sich nach CREMER (445) mit Glycogen.

Beim Carenz-Kaninchen bewirkt Mannose nach CREMER (445, pag. 51) Glycogensteigerung.

Mit Brom liefert Mannose Mannonsäure (442).

Mit Natriumamalgam wird Mannose viel leichter und reichlicher als Dextrose zu Mannit reducirt (436). Anfangs entweicht kaum Wasserstoff.

Mannose verbindet sich besonders bei Gegenwart eines Tröpfchens Ammoniak mit Blausäure, und es scheidet sich das Amid der Mannosecarbonsäure (Mannoheptonsäure) ab (441).

Beim Erhitzen mit Wasser auf 140° giebt Mannose neben Humin etwas Furfurol (441).

Acetylchlorid bildet ein amorphes Acetylprodukt, welches der Acetochlorhydrose ähnlich ist (442).

Bleiessig (446, 437) fällt concentrirte Mannoselösungen sofort, verdünnte erst allmählich. Ammoniak und Bleiessig fällen

Mannose-Bleioxyd, $C_6H_{12}O_6 \cdot PbO + H_2O$ [REISS (437)]. Weiss gelatinös, im Ueberschuss an Bleiessig löslich, ebenfalls in warmem Wasser (446).

Mannose-Hydrazon, $C_6H_{12}O_5 \cdot N_2H \cdot C_6H_5$. Der nach FISCHER mit Phenylhydrazinacetat erhaltene rohe Niederschlag ist meistens gelb, nach dem Umkrystallisiren

aus viel kochendem Wasser sind es feine, glänzende, fast farblose oder gelbröthliche Blättchen. Schmp. vor dem Umkrystallisiren 188° (435), nachher 195 bis 200° (446). In Wasser, absolutem Alkohol, Aceton ist es sehr schwer, in verdünntem Alkohol leichter löslich. In concentrirter Salzsäure, dann in Wasser gelöst, dreht es vorübergehend links (447).

Mannose-Diphenyl-Hydrazon, $C_6H_{12}O_5 \cdot N_2(C_6H_5)_2$. Concentrirte Mannoselösung und alkoholische Lösung von Diphenylhydrazin werden nach STAHEL 2 Stunden im Wasserbade erhitzt. Aether fällt das Produkt krystallinisch. Farblose Prismen. Schmp. 153°.

Osazon. Glycosazon (441), $C_6H_{10}O_4(N_2H \cdot C_6H_5)_2$. Es entsteht beim längeren Erhitzen des Mannosehydrazons mit Wasser und Phenylhydrazinacetat. Gelbe Nädelchen. Schmp. 205 bis 206°. In Eisessig gelöst, dreht es links. Identisch mit dem Osazon aus Dextrose und Lävulose.

Mannose-Oxim, $C_6H_{12}O_5 \cdot NOH$ (446) oder
Isonitroso-Mannose (437, 449).
Es entsteht sehr bald in Krystallen beim Vermischen von concentrirter Mannoselösung mit salzsaurem Hydroxylamin und Soda. Schöne, farblose Krystalle. Schmp. bei raschem Erhitzen 184°, bei langsamem 176 bis 180°. Sehr leicht in warmem Wasser, fast gar nicht in absolutem Alkohol löslich. Dreht rechts, $(\alpha)_D = + 3{\cdot}2°$.

Mannose-Aethylmercaptal (450). Analogon des Glucose-Aethylmercaptals. Nadeln von 132 bis 134° Schmp.

l-Mannose, $C_6H_{12}O_6$.

Die mit d-Mannose stereoisomere entgegengesetzte Verbindung. Sie entsteht aus der l-Mannonsäure oder Arabinosecarbonsäure durch Reduction [FISCHER (451)]. 1 Thl. des Lactons dieser Säure wird in 10 Thln. Wasser gelöst, mit wenig Schwefelsäure ange-

säuert und in einer Kältemischung mit Natriumamalgam in saurer Lösung geschüttelt. Die dann stark reducirende Flüssigkeit wird mit Kohle geklärt, dann neutralisirt, verdampft, mittelst Krystallisation und Alkohol von Natriumsulfat und l-mannonsaurem Natrium befreit und verdunstet. Sie bleibt ferner bei der Gährung von i-Mannose mit Hefe zurück, indem hierbei d-Mannose zerstört wird.

l-Mannose ist in ihren Eigenschaften der d-Mannose äusserst ähnlich, nur dreht sie links statt rechts.

Gegen Phenylhydrazin verhält sie sich wie d-Mannose, doch dreht das Hydrazon, in concentrirter Salzsäure, dann in Wasser gelöst vorübergehend nicht links, sondern rechts [FISCHER (447)].

Mit Hefe vergährt l-Mannose, wenn überhaupt, sehr schwer.

Natriumamalgam in schwach alkalischer Lösung bildet l-Mannit, doch geht die Umwandlung langsamer vor sich, als diejenige von d-Mannose in d-Mannit.

Osazon. l-Glucosazon, $C_6H_{10}O_4(N_2HC_6H_5)_2$. Gelbe Nadeln. Schmp. 205, »identisch mit dem Osazon aus l-Glucose und l-Fructose«, dreht in Eisessig gelöst rechts, während das Osazon aus d-Glucose, d-Mannose und d-Fructose links dreht.

l-Mannose giebt mit Blausäure das Nitril der l-Mannoheptonsäure (452).

i-Mannose.

Diese durch Compensation inaktive Modifikation wird durch Mischung von d- und l-Mannose entstehen. Sie ist von FISCHER (447) aus i-Mannonsäurelacton (aus einer Mischung von d-Mannonsäurelacton und l-Mannonsäure-oder Arabinosecarbonsäurelacton) durch Reduction mit Natriumamalgam in saurer Lösung erhalten.

Farbloser Syrup, sehr leicht in Wasser, ziemlich leicht in Methylalkohol und sehr schwer in absolutem Alkohol löslich. Optisch inaktiv.

Hefe zerlegt die in i-Mannose enthaltene d-Mannose sehr rasch, die l-Mannose dagegen nicht oder kaum, so dass letztere zurückbleibt.

i-Mannose liefert mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung den i-Mannit, welcher identisch mit α-Acrit ist.

i-Mannosehydrazon, $C_6H_{12}O_5 \cdot HN_2C_6H_5$. Sehr ähnlich den übrigen Mannosehydrazonen. Schmp. 195°. Die Lösung in verdünnter Salzsäure ist optisch inaktiv.

Osazon, i-Glycosazon, $C_6H_{10}O_4(HN_2C_6H_5)_2$. 1 Thl. i-Mannose, 2 Thle. Phenylhydrazin, Essigsäure und 40 Thle. Wasser geben nach ½stündigem Erhitzen inaktives Glycosazon, welches nach dem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol bei 217° schmilzt und sich aus 250 Thln. siedenden Alkohols in Nadeln umkrystallisiren lässt. Die Lösung in 60 Thln. Eisessig dreht das polarisirte Licht nicht. Fischer hält i-Glycosazon und α-Acrosazon (aus Acrose, welche aus Acroleïn mit Baryt erhalten war) für identisch.

C. Gulose, $C_6H_{12}O_6$.

Eine der Glucose sehr nahe stehende Hexose. Sie existirt als d-, l- und i-Gulose. Configuration pag. 15.

d-Gulose, $C_6H_{12}O_6$.

Von E. Fischer und Piloty (453) aus Zuckersäure und aus Gulonsäure hergestellt. Man reducirt das Gulonsäure-Lacton mit Natriumamalgam in saurer Lösung, neutralisirt mit Schwefelsäure, behandelt mit Alkohol u. s. w. Farbloser Syrup. Mit Hefe gährt d-Gulose nicht.

Mit Phenylhydrazin werden Hydrazon und Osazon gebildet (s. l-Gulose).

Mit Salpetersäure wird Gulose in d-Zuckersäure verwandelt.

l-Gulose, $C_6H_{12}O_6$.

Entsteht nach E. Fischer und Stahel (454) aus dem Lacton der l-Gulonsäure (Xylosecarbonsäure) mit Natriumamalgam in saurer Lösung.

Süsser Syrup, dreht schwach rechts, ist nicht gährungsfähig, giebt mit Natriumamalgam den l-Sorbit.

Phenylhydrazon, $C_6H_{12}O_5 \cdot N_2HC_6H_5$. Entsteht aus 1 Thl. Syrup, Phenylhydrazin, 50 proc. Essigsäure und $2\frac{1}{2}$ Thln. Wasser. Nach dem Umkrystallisiren bildet es feine weisse Nadeln. In heissem Wasser sehr leicht, in kaltem Wasser und Alkohol etwas schwerer löslich. Schmp. 143°.

Phenylosazon, $C_6H_{10}O_4 \cdot (N_2HC_6H_5)_2$. Entsteht beim Erhitzen mit Ueberschuss von Phenylhydrazin. Feine, gelbe Flocken, wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser oder verdünntem Alkohol gereinigt. Schmp. 156°.

i-Gulose, $C_6H_{12}O_6$.

Entsteht nach E. FISCHER (454a) aus der inaktiven, 10proc. wässrigen Lösung der Lactone der d- und l-Gulonsäure mit Natriumamalgam. Farbloser Syrup, welcher nicht krystallisirt.

Phenylhydrazon, $C_6H_{12}O_5 \cdot N_2H \cdot C_6H_5$. Entsteht aus 3 Grm. Syrup, 2 Grm. Wasser, 2 Grm. Phenylhydrazin und einigen Tropfen Essigsäure. — Farblose, feine Nadeln vom Schmp. 143°. In kaltem Wasser sehr schwer löslich. — Abgesehen vom optischen Verhalten ist es dem l-Gulosephenylhydrazon so ähnlich, dass man nicht mit Sicherheit sagen kann, ob es als eine racemische Verbindung oder nur als ein mechanisches Gemisch der beiden aktiven Hydrazone betrachtet werden muss.

Phenylosazon, $C_6H_{10}O_4\,(N_2H \cdot C_6H_5)_2$. Entsteht aus der wässrigen Lösung des Zuckers und essigsaurem Phenylhydrazin in der Wärme. Bildet nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Essigäther reine, gelbe Nadeln vom Schmp. 157 bis 159 (uncorr.). Unterscheidet sich von dem l-Phenylglucosazon durch die viel geringere Löslichkeit in heissem Wasser und durch die Art der Krystallisation. Zeigt in 2·5proc. alkoholischer Lösung in 1 Dcm.-Rohr keine wahrnehmbare Drehung. — Es zeigt grosse Aehnlichkeit mit dem gleich zusammengesetzten Phenyl-β-Acrosazon (aus Acroleïnbromid oder Glycerin), unterscheidet sich aber von diesem durch die geringere Löslichkeit in Essigäther.

Parabromphenylosazon. Feine, gelbe, bei 180—183° schmelzende Nadeln. Es ist in Essigäther weniger löslich als das isomere, im übrigen sehr ähnliche Parabrom-β-Acrosazon.

D. Idose, $C_6H_{12}O_6$.

Existirt als d-, l- und i-Idose. Configuration pag. 15, 16. Diese entstehen durch Reduction aus den zugehörigen Idonsäuren, von denen die l-Idonsäure neben der l-Gulonsäure aus Xylose gebildet wird. Beide lassen sich durch Erhitzen mit Pyridin in einander überführen. Auf gleiche Art entsteht die d-Idonsäure aus d-Gulonsäure. Näheres ist noch nicht bekannt. [E. FISCHER, (3a, pag. 3203)].

E. Galactose, $C_6H_{12}O_6$.

Der Name Lactose für Galactose scheint mit Recht zu verschwinden; er möge für den Milchzucker bewahrt werden.

Configuration pag. 15.

Von Galactose existiren:

d-Galactose, d. h. die länger bekannte Hexose,

l-Galactose, der optisch entgegengesetzte Zucker,

i-Galactose, die nicht drehende Substanz.

d-Galactose (s. Handbuch I, pag. 96).

d-Galactose entsteht ausser aus den früher genannten Stoffen noch aus mancherlei anderen, indem die in den betreffenden Substanzen vorhandenen amorphen oder schwer krystallisirten Kohlenhydrate durch Erhitzen mit verdünnter Säure der Hydrolyse verfallen.

Hierzu gehören Isländisches Moos (396) und andere Flechten (397), Misteln (396), Vogelleim (396), Myrrhen-Gummi (398), [neben Dextrose und Pentosen, Pfirsichgummi (390), Pflaumengummi] (399). Ferner sämmtliche Galactan oder Paragalactan haltenden Vegetabilien, welche E. SCHULZE (400) mit STEIGER und MAXWELL (401) untersucht haben, ferner Pectinstoffe aus

Mohrrüben und aus Birnen (396), Ausschwitzungen aus Zuckerrüben [v. Lippmann (402)].

Galactose entsteht ferner neben Dextrose und Lävulose (wie aus Raffinose) aus Stachyose, von welcher bei der Hydrolyse die Hälfte in Galactose übergeht [E. Schulze u. v. Planta (403)], weiter hydrolytisch aus amorphem Digitalin (Digitonin) neben Dextrose [Kiliani (404)].

Aus Galactonsäure-Lacton erhält man sie nach E. Fischer (405) mit Natrium-Amalgam zurück.

Die früher als Cerebrose beschriebene Zuckerart aus Gehirnstoffen hat sich als Galactose erwiesen [Thierfelder, (406), Brown und Morris (407)].

Galactose stellt Ost (408) aus Milchzucker durch 6stündiges Kochen mit der 4fachen Menge 2proc. Schwefelsäure oder durch 4stündiges Kochen mit der 10fachen Menge 2proc. Schwefelsäure her. Die Flüssigkeit wird entsäuert, abgedampft und die nach dem Impfen mit etwas Galactose allmählich abgeschiedene rohe Galactose durch Umkrystallisiren gereinigt.

Das Umkrystallisiren geschieht am besten, indem man die rohe Galactose mit $\frac{1}{5}$ ihres Gewichtes an Wasser gelinde erhitzt und löst und darauf die Flüssigkeit mit dem doppelten Gewicht des Wassers an 93proc. Alkohol vermischt [Tollens (409)]. Schmp. nach Muntz (410), E. Fischer (411), E. Schulze (412) 162°.

Als Anfangsdrehung der Galactose fanden Parcus und Tollens (413) $(\alpha)_D = + 117{\cdot}2°$.

Wie früher angegeben, zeigt Galactose auch einigen Autoren (Pasteur, Fudakowski, v. Lippmann, Stone und Tollens) mit Bierhefe gute Gährung, nach Anderen (Kiliani, Koch, Herzfeld, Hayduck) dagegen nicht. Bourquelot (414) hat dies dadurch zu erklären versucht, dass reine Galactose nicht mit Hefe gährt, Galactose aber, welcher Dextrose, Lävulose oder Maltose beigemischt sind, durch die Gährung der letzteren ebenfalls

zum Gähren gebracht wird. TOLLENS und STONE (415) haben dann gezeigt, dass reine Galactose unter günstigen Bedingungen, d. h. mit kräftiger Bierhefe und Hefeabkochung als Nährlösung, zwar langsamer als Dextrose, aber nahezu ebenso vollständig wie letztere vergährt. Ist keine gute Nährlösung vorhanden, so bleibt die Gährung unvollständig.

Mit *Saccharomyces apiculatus* gährt Galactose nach F. VOIT (416) und nach CREMER (417) nicht.

Mit Blausäure und einem Tropfen Ammoniak giebt Galactose nach KILIANI (418), sowie MAQUENNE (419) das Amid der Galactose-Carbonsäure (Galaheptonsäure). Nach E. FISCHER (419a) entstehen hierbei zwei isomere Säuren.

Schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak fällt Galactose aus Lösungen [GIRARD (420)].

Verbindungen der Galactose.

Galactose-Pentacetat, $C_6H_7O(C_2H_3O_2)_5$, entsteht nach ERWIG und KÖNIGS aus Galactose beim Erhitzen mit Essigsäure-Anhydrid und essigsaurem Natron (LIEBERMANN). Bei 142° schmelzende, glänzende, gemessene Krystalle, welche in kaltem Wasser und kaltem Alkohol schwer, in heissem Wasser, heissem Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Eisessig, Essigäther leicht löslich sind. Dreht rechts. Indifferent gegen Phenylhydrazin, Hydroxylamin und Brom. Verdünnte Schwefelsäure zerlegt es beim Kochen.

Galactose-Pentabenzoat, $C_7H_7O(C_7H_5O_2)_5$, entsteht nach SKRAUP (424) aus Galactoselösung mit Benzoylchlorid und Natron (BAUMANN-SCHOTTEN). Undeutliche Krystallwarzen oder Nädelchen. Schmp. 165°. [PANORMOFF (425) fand 78 bis 82°].

Galactose-Hydrazon dreht in wässriger Lösung links (426), $(\alpha)_D = -21{\cdot}6°$ (427).

Galactose-Diphenylhydrazon, $C_6H_{12}O_5 \cdot N_2(C_6H_5)_2$, [STAHEL (428)]. Prismen. Schmp. 157°.

Osazon, $C_6H_{10}O_4 \cdot (N_2HC_6H_5)_2$, ist, in Essigsäure gelöst, optisch inaktiv (429).

Galactosoxim oder Isonitrosogalactose, $C_6H_{12}O_5 \cdot NOH$, ist von JACOBI (430) mittelst Hydroxyl-

amins hergestellt worden. Dreht rechts, $(\alpha)_D = + 14{\cdot}5$ bis 15°.

Galactose-Anilid, $C_6H_{12}O_5{\cdot}NC_6H_5$. Entsteht nach SOROKIN (431) beim Erhitzen von Anilin, Galactose und Alkohol bis zur Lösung, Eindampfen zur Hälfte, Fällen mit Aether und Umkrystallisiren aus Alkohol. Nädelchen, löslich in Alkohol und Wasser, Schmp. gegen 147°. Dreht links, $(\alpha)_D = - 31$ bis 33°. Alkalien und Säuren wirken zersetzend.

Galactose-Paratoluid, $C_6H_{12}O_5{\cdot}N{\cdot}C_7H_7$. Auf analoge Weise herzustellen. Nädelchen. Schmp. 139°. Dreht links, $(\alpha)_D$ in Methylalkohol $= - 34°$, in Aethylalkohol $= - 10{\cdot}9°$.

Galacto-o-Diamidobenzol, $C_6H_{10}O_5{\cdot}(NH)_2C_6H_4$. Von GRIESS und HARROW (432) aus den Bestandtheilen gewonnen. Nädelchen. Schwer löslich. Schmp. 246°.

Chlorhydrat, $C_6H_{10}O_5{\cdot}(NH)_2C_6H_4$, $HCl + 1\frac{1}{2}H_2O$.

Bromhydrat, $C_6H_{10}O_5{\cdot}(NH)_2C_6H_4$, HBr. Beide Salze sind Nadeln oder Blätter, in Wasser löslich.

Galacto-o-Diamidobenzoësäure, $C_6H_{10}O_5.(NH)_2C_6H_3 COOH + H_2O$ (432). Aus Galactose und γ-Diamidobenzoësäure, Wärzchen oder Nädelchen.

Galactose-Aethylmercaptal, $C_6H_{12}O_5(SC_2H_5)_2$, entsteht nach E. FISCHER (422) aus Galactose, Mercaptan und Salzsäure beim Erwärmen auf 50 bis 60°. In kaltem Wasser sehr schwer, in heissem Alkohol leicht löslich. Nadeln von 140 bis 142° Schmp. Dreht links.

Galactose-Amylmercaptal bildet Krystalle.

Methyl-Galactosid, $C_6H_{11}O_6{\cdot}CH_3 + H_2O$. Wird nach E. FISCHER und BEENSCH (423) aus Galactose, Methylalkohol und Salzsäuregas erhalten (s. Methyl-Glucosid).

Nach FISCHER (166a) entstehen beim Kochen von Galactose mit Methylalkohol, welcher 0·25% HCl enthält, und darauf folgendem langen Erhitzen auf 100° α- und β-Methyl-Galactosid. Man entfernt die Salzsäure mit Silbercarbonat, verdampft zum Syrup und fällt mit Aceton die Methylgalactoside aus.

Essigäther löst beim Kochen die α-Verbindung, welche auskrystallisirt, ungelöst bleibt die β-Verbindung.

α-Methyl-Galactosid, $C_6H_{11}O_6 \cdot CH_3 + H_2O$, Nadeln oder Säulen. Sehr löslich. Beim Trocknen bei 85 bis 90° wird es wasserfrei. Schmp. (wasserfrei) 111 bis 112°. Dreht rechts, $(\alpha)_D = + 179°$. Säuren invertiren, Hefe und Emulsin nicht.

β-Methyl-Galactosid, $C_6H_{11}O_6 \cdot CH_3$, Krystalle. Sehr löslich in Wasser, in 25 Thln. heissen absoluten Alkohols löslich. Dreht in Wasser gelöst nicht; in Boraxlösung rechts, $(\alpha)_D = + 2 \cdot 6°$.

Emulsin spaltet es.

Neben diesen beiden Verbindungen entsteht noch eine dritte.

Aethyl-Galactosid, $C_6H_{11}O_6 \cdot C_2H_5$ (423). Analog dem Methyl-Galactosid. Nadeln. Schmp. 136°. Dreht rechts, $(\alpha)_D = + 178 \cdot 7°$.

Galactosido-Gluconsäure, $C_6H_{11}O_6 \cdot C_6H_{11}O_6$ (423). Entsteht aus Galactose, Gluconsäure und Salzsäure. Zu ihrer Isolirung benutzt man die Schwerlöslichkeit in Eisessig. Verdünnte Säuren hydrolysiren zu den Bestandtheilen.

Calciumsalz $(C_{12}H_{21}O_{12})_2Ca$. Amorph.

Galactose löst sich nach LOBRY DE BRUYN und FRANCHIMONT (433) in ammoniakalischem Methylalkohol und bildet stickstoffhaltige Krystalle.

Ueber den Nachweis in Vegetabilien s. o. pag. 53.

Quantitative Bestimmung der Galactose.

Aus Kupferkaliumcarbonat reduciren nach OST 50 Milligrm. Galactose 143 bis 145 Milligrm. Kupfer.

STEIGER (434) benutzt eine modificirte FEHLING'sche Lösung.

a) 34·64 Grm. Kupfervitriol zu 500 Cbcm.

b) 173 Grm. Seignettesalz in 400 Cbcm. Wasser.

c) 500 Grm. Natronhydrat zu 1000 Cbcm.

80 Cbcm. der Lösung b), 20 Cbcm. der Lösung c), 100 Cbcm. der Lösung a) werden gemischt, und von dieser Lösung werden 60 Cbcm. mit 60 Cbcm. Wasser und 25 Cbcm. der Zuckerlösung 3 bis 4 Minuten gekocht, dann wird das Kupferoxydul abfiltrirt, gewaschen reducirt.

Galactose	Kupfer (Auszug)
250 Milligrm.	434·5 Milligrm.
225·0 „	393·6 „
150 „	277·5 „
100 „	188·7 „
50 „	94·8 „
25 „	49·9 „

l-Galactose.

Entsteht nach FISCHER und HERTZ (426) aus i-Galactose durch Behandlung mit Hefe, indem d-Galactose vergährt. Genaues Antilogon der d-Galactose. Schmp. 162 bis 163°. Dreht links, $(\alpha)_D = -74{\cdot}7°$.

Hydrazon. Schmp. 158 bis 160°, dreht in wässriger Lösung rechts.

Osazon. Schmp. 192 bis 195°.

l-Galactose giebt mit Salpetersäure gewöhnliche Schleimsäure und mit Natriumamalgam gewöhnlichen Dulcit.

i-Galactose.

Aus inaktivem Galactonsäure-Lacton, welches durch Reduction der Schleimsäure (Schleimsäure-Lacton oder -Diäthylester) gewonnen worden ist, entsteht sie nach FISCHER und HERTZ (426) durch Reduction mit Natriumamalgam in saurer Lösung. Wahrscheinlich auch durch Oxydation des Dulcits (426). Harte, farblose Krystalle. Schmp. 140 bis 142°. i-Galactose liefert mit Hefe l-Galactose.

Phenyl-Hydrazon. Schmp. 158 bis 160°. Osazon. Schmp. 206°.

F. Talose, $C_6H_{12}O_6$.

Configuration pag. 15.

d-Talose, $C_6H_{12}O_6$.

Hexose der Talonsäure.

d-Talonsäuresyrup wird nach E. FISCHER (455) mit Natriumamalgam in saurer Lösung reducirt. Syrup.

Phenylhydrazon ist leicht löslich.

Phenylosazon ist schwer löslich, nicht von Galactosazon zu unterscheiden.

Talose geht mit Natriumamalgam in schwach alkalischer Lösung in Talit über.

i-Talose, $C_6H_{12}O_6$.

Diese Zuckerart scheint beim Oxydiren von Dulcit mit Bleisuperoxyd und Salzsäure zu entstehen, wenigstens liefert das so entstehende Gemenge von reducirenden Zuckern mit Natriumamalgam neben Dulcit auch i-Talit (455).

G. Fructose.

(Lävulose, Fruchtzucker), $C_6H_{12}O_6$ (Handbuch Bd. I. pag. 83).

Sie ist nach E. FISCHER eine Ketose. Configuration pag. 20. Kommt als d-, l-, i-Fructose oder d-, l-, i-Lävulose vor. d-Fructose ist der bisher Lävulose genannte linksdrehende Zucker. Die beiden Namen werden neben einander gebraucht.

d-Fructose (d-Lävulose), $C_6H_{12}O_6$.

Sie kommt ausser an den früher angegebenen Orten u. A. in den Früchten des Paradiesapfels *(Lycopersicum esculentum)* nach BRIOSI und GIGLI (339) und nach PASSERINI (340) neben Dextrose in hervorragendem Maasse vor. Sie entsteht bekanntlich aus Inulin, Irisin, Sinistrin u. s. w. durch Hydrolyse. Letztere wird nach BOURQUELOT (341) auch durch ein Ferment aus *Aspergillus niger* (vielleicht Inulase) bewirkt. Sie entsteht vielleicht in erheblicher Menge beim Oxydiren von Sorbit mit Brom, wenigstens giebt die Oxydationsmischung ge-

wöhnliches Glucosazon (342), welches von Lävulose herrühren kann.

Linksdrehenden Zucker, welcher mit Lävulose darin übereinstimmt, dass seine Drehung sich beim Erhitzen vermindert, dass er die Resorcinreaction giebt und dass er ein bei 205° schmelzendes Osazon liefert, dagegen sich durch anderes, so durch Fällbarkeit mittelst Bleiessig, von Lävulose unterscheidet, hat KÜLZ (342) aus Harn abgeschieden [S. a. ZIMMER, RÖHMANN u. A. (343)].

Linksdrehender Zucker, höchst wahrscheinlich Fructose, entsteht nach SALKOWSKI (344) bei der Autodigestion von Hefe in Chloroformwasser, wenn die Hefe vorher sterilisirt war, fand dies nicht statt.

Der süsse Zucker der Früchte enthält neben Rohrzucker [KULISCH (345) BEHREND (346)] gegenüber der Dextrose (Glucose) einen Ueberschuss an Lävulose. Dies geht besonders aus den Untersuchungen über den Saft der Aepfel und Birnen, welche zur Obstweinbereitung dienen, hervor. So findet BEHREND starke, specifische Linksdrehungen des Zuckergemenges; $(\alpha)_D = -70$ bis 80° oder mehr, so dass 3 bis 4 Thle. Fructose auf 1 Thl. Glucose vorhanden sein werden.

Die Darstellung von Lävulose geschieht nach der von Anderen und mir mehrfach erprobten Vorschrift von HÖNIG, SCHUBERT und JESSER (348). Man erwärmt 1 Thl. Inulin höchstens eine Stunde lang im Wasserbade mit 5 Thln. einer ½proc. Schwefelsäure, erwärmt dann mit kohlensaurem Barium und dampft das Filtrat zum dünnen Syrup ein, welcher nach dem Einimpfen von etwas Lävulose relativ schnell krystallisirt. Man kann den Syrup auch in heissem, absolutem Alkohol lösen, nach dem Erkalten die Flüssigkeit vom Ausgeschiedenen abgiessen und impfen. Es scheiden sich dann langsam harte Krystalle des Anhydrids ab.

WOHL (349) wendet sehr wenig Salzsäure und wenig Wasser an. In einen ERLENMEYER'schen Kolben

giebt man 50 Cbcm. Wasser mit soviel Salzsäure, dass diese 0·01 % des Inulins und ca. der Hälfte des Aschengehalts des Inulins entspricht, rührt 200 Grm. Inulin ein, und erhitzt unter Rühren ½ Stunde im kochenden Wasserbade, rührt dann etwas Calciumcarbonat ein und giesst die Mischung in 1 Liter warmen, absoluten Alkohol. Nach dem Filtriren dampft man im Vacuum zum Syrup ein und impft mit etwas Lävulose. Die Masse wird körnig krystallinisch, man krystallisirt aus 3 bis 4 Thln. absolutem Alkohol um. FISCHER (350) billigt das Verfahren. OST (351) wendet mehr Wasser an, und auch mir scheint die angegebene Wassermenge zu gering.

Industriell wird krystallisirte Lävulose von SCHERING's Actienfabrik (351) aus invertirter Melasse durch Abscheidung mit Kalk (s. DUBRUNFAUT) hergestellt.

Krystallform (352). Nach HÖNIG und JESSER existirt ein krystallisirtes Hydrat, $2C_6H_{12}O_6 + H_2O$. Ueber ein Hydrat, $C_6H_{12}O_6 + H_2O$, welches im Vacuum über Schwefelsäure das Wasser verliert, s. SULZ (352a).

Die specifische Drehung der Fructose ist nach HÖNIG und JESSER (348) bei 20° $(\alpha)_D = - 113·9635 + 0·2583\, q$ (q = % Gehalt der Lösung an Wasser, folglich ist $(\alpha)_D$ in 10proc. Lösung = —90·716°). JUNGFLEISCH und GRIMBERT (354) gaben die Formel $(\alpha)_D = -[101·38° - 0·56\, t + 0·108\, (p - 10)]$ (p = %-Gehalt der Lösung an Zucker), wonach in 10proc. Lösung bei 20° $(\alpha)_D$ = —90·18°. PARCUS und TOLLENS (355) fanden für 10proc. Lösungen bei 20° $(\alpha)_D$ = —92 bis 92·5°. OST (356) fand bei 20° $(\alpha)_D = -(91·9 + 0·111\, p)$ und für 10proc. Lösungen $(\alpha)_D$ = — 93·01°. WOHL (349) fand für 10proc. Lösungen $(\alpha)_D$ = — 91·8°. KANONNIKOFF (357) fand —94·86°. O'SULLIVAN (358) berechnete —93·8°. HERZFELD's (359) Zahlen [$(\alpha)_D$ = —77·81°] sind viel geringer. Die Zahl —90·18° stimmt mit der Drehung des Invertzuckers, wenn letztere — 19·008° ist (348). Es ist geringe, bald verschwindende Mehrdrehung vorhanden

[Parcus und Tollens (354)]. Die Gegenwart von Säuren vergrössert die Drehung (Gubbe, Herzfeld, Jungfleisch und Grimbert). Die Gegenwart von Zersetzungsprodukten, welche durch die Säuren hervorgebracht sein können, verringert die Drehung [Wohl (349). In alkoholischer Lösung dreht Lävulose weniger. Winter (358) fand $(\alpha)_D = -46{\cdot}98°$. Bei höherer Temperatur sinkt die Drehung auf ca. die Hälfte.

Das specifische Gewicht von Lävuloselösungen (359) ist nach verschiedenen Tabellen von Herzfeld (359), Chancel und auch Hönig und Jesser etwas niedriger, als dasjenige von Glucoselösungen gleicher Concentration z. B.

Procentgehalt	Spec. Gew.
6	1·02150
10	1·03870
15	1·06053
20	1·08253

Mit gewöhnlicher Hefe gährt nach Gayon und Dubourg (360) die Lävulose etwas langsamer als Glucose, mit einer Art *Saccharomyces exiguus* schneller, mit *Mucor alternans* dagegen sehr viel langsamer, mit dem Soorpilz nach Linossier und Roux (361) auch langsamer als Glucose.

Mit Natriumamalgam geht Lävulose leicht in Mannit über, mit Zink und Essigsäure nicht [Herzfeld (359)]. Nach Fischer (362) entstehen aus Lävulose mit Natriumamalgam ca. gleiche Mengen Mannit und Sorbit.

Beim Oxydiren von Lävulose mit Salpetersäure entsteht nach Kiliani (363) nicht gewöhnliche Weinsäure oder Traubensäure, sondern inaktive Weinsäure.

Fructose löst sich nach Lobry de Bruyn und Franchimont (364) in ammoniakalischem Aethyl- und Methylalkohol und bildet einen amorphen und einen krystallisirten, stickstoffhaltigen Körper (vielleicht Iso-

glycosamin) welcher den Stickstoff beim Kochen mit verdünnter Säure kaum abgiebt.

Calciumlävulosat. WINTER (359) erhielt nicht die DUBRUNFAUT'sche Substanz, $(C_6H_{12}O_6)_2$, $3CaO$, sondern die PELIGOT'sche, in schönen Nädelchen, und zwar frisch und nur eben auf Thon abgetrocknet als $C_6H_{12}O_6$, $Ca(OH)_2 + 5H_2O$, während sie über Kali getrocknet und gelb geworden sich als $(C_6H_{12}O_6, CaO)_2 \cdot H_2O$ erwies.

Lävulose und Invertzucker bilden, mit Kalkwasser erhitzt, nach JESSER (365) Niederschläge, in welchen verschiedene Salze enthalten sind. Auch flüchtige Säuren entstehen hierbei. Lävulose zerlegt sich etwas leichter als Dextrose und bildet mit Baryt u. a. etwas Kohlensäure.

Mit Baryt und Strontian war kein Lävulosat herzustellen.

Bleilävulosat, $C_6H_{12}O_6 \cdot 2Pb(OH)_2$, und andere, in Natronlauge löslich, diese Lösung dreht rechts.

Mit Bleiessig und Ammoniak giebt Lävulose Niederschläge.

Mit Chlorblei verbindet sich Lävulose zu $C_6H_{12}O_6 + 2PbCl_2$.

Mit Bleinitrat entsteht $C_6H_{12}O_6 + 3Pb(NO_3)_2$.

Lävulose löst oxalsaures Calcium, Bleihydroxyd, Jod, Eisen (bei Luftzutritt).

Fructosepentacetat, $C_6H_7O(C_2H_3O_2)_5$, wird nach ERWIG und KÖNIGS (366) durch vorsichtiges Eingiessen von Lävulose in eine heisse Lösung von Chlorzink in Essigsäureanhydrid hergestellt. Das Produkt wird durch Ausschütteln mit Aether gewonnen. Löslich in Aether, Chloroform, Benzol, in Wasser beim Erwärmen. Die Lösung in Chloroform dreht schwach rechts.

Mit Phenylhydrazin giebt das Acetat kein Osazon.

Kueny (367) erhielt beim Schütteln von Lävulose mit Benzoylchlorid und Natron Tribenzoat.

Fructosetetrabenzoat, $C_6H_8O_2 \cdot (C_7H_5O_2)_4$. Von Skraup (368) mit Benzoylchlorid und Natron erhalten. 2 isomere Verbindungen von resp. 85° und 108° Schmp.

Fructosepentabenzoat, $C_6H_7O(C_7H_5O_2)_5$, erhielt Panormow (369) unter Anwendung stärkerer Natronlauge. Schmp. 78 bis 79°.

Methylfructosid. Diese dem Methylglucosid analoge Verbindung ist von E. Fischer (166a) durch Lösen von Fructose (Lävulose) in Methylalkohol mit wenig Salzsäure und Stehenlassen erhalten. Man entfernt die Salzsäure mit Silbercarbonat, verdampft u. s. w.

Amorphe, leicht lösliche Masse, welche durch Erhitzen mit verdünnten Säuren zerlegt wird.

Lävuloseäthylat, $C_6H_{11}O_6 \cdot C_2H_5$, vermuthet Winter (359) in dem Rückstande vom Eindampfen absolut alkoholischer Lävuloselösungen.

Fructose-Di-Aceton, $C_{12}H_{20}O_6$ ($= C_6H_{12}O_6 + 2C_3H_6O - 2H_2O$), entsteht nach E. Fischer (166a) beim Lösen von Lävulose in Aceton mit 0·2proc. Salzsäure. Man dampft ab, löst in Aether, fällt das Produkt mit Petroleumäther. Nadeln, Schmp. 118—119°.

Löst sich in Wasser, Aether, Benzol. Dreht links, $(\alpha)_D = -161{\cdot}4°$.

Reducirt Fehling'sche Lösung erst nach dem Erhitzen mit verdünnten Säuren, welche spaltend wirken.

Mit Toluidin verbindet sich Lävulose nach Sorokin (370).

Mit Glucose scheint, wie früher von Berthelot angegeben, Lävulose zusammen zu krystallisiren, so beschreibt Winter (359) aus Invertzucker erhaltene harte Krusten von $(\alpha)_D = -45°$, welche beim Auflösen keine Multirotation zeigten.

Analytische Bestimmung der Fructose (Lävulose).

a) Qualitativ. Lävulose und Substanzen, welche sie enthalten oder hydrolytisch abspalten, wie Rohrzucker, Raffinose etc., geben nach SELIWANOFF (371) mit Resorcin und Salzsäure eine feuerrothe (nicht kirschrothe) Färbung. Am schönsten ist diese beim Operiren mit gleichen Vol. Salzsäure vom spec. Gew. 1·19 und Wasser, doch operirt man besser mit 1 Vol. Salzsäure von 1·19 spec. Gew. und 2 bis 3 Vol. Wasser, weil die concentrirtere Salzsäure auch mit Glucose (Dextrose) schwach röthliche Färbung giebt. Man erwärmt ein Körnchen der oben genannten Zuckerarten mit wenig Resorcin und ca. 5 Cbcm. der genannten Salzsäure. Spectralreactionen sind nicht zu bemerken (TOLLENS).

Das mit essigsaurem Phenylhydrazin in der Wärme ausfallende Osazon ist nach FISCHER das gewöhnliche d-Glycosazon, welches bei 204° schmilzt und links (372) dreht (0·1 Grm. Osason in 12 Grm. warmem Eisessig gelöst drehen im 1 Decim.-Rohr 0·85° links). (s. pag. 33.)

Nach WINTER (373) kann man Lävulose aus einem Gemenge von Glucose, Lävulose und Rohrzucker gewinnen, indem man mit ammmoniakalischem Bleiessig in verdünnter Lösung fällt. Rohrzucker bleibt in Lösung, Glucose und Lävulose werden gefällt. Man filtrirt den Niederschlag ab, wäscht ihn mit wenig Wasser und leitet Kohlensäure ein, hierdurch wird Glucosebleioxyd zerlegt und die Glucose aufgelöst. Man filtrirt und zerlegt das noch ungelöst vorhandene Lävulosebleioxyd mit Schwefelwasserstoff.

b) Quantitative Bestimmung der Lävulose. Zur gewichtsanalytischen Bestimmung der Lävulose mit ALLIHN's Lösung haben HÖNIG und JESSER (348) eine Tabelle gegeben. Man kocht 2 Minuten lang.

(Auszug) Lävulose	Kupfer
10 Milligrm.	13·73 Milligrm.
50 „	88·65 „
100 „	178·88 „
150 „	265·32 „
200 „	347·91 „
250 „	426·73 „

Zur gewichtsanalytischen Bestimmung mit seiner SOLDAINI'schen Lösung (s. bei Glucose) hat OST (351) eine Tabelle gegeben.

Die Bestimmung von Dextrose und Lävulose nebeneinander nach SIEBEN, welche darauf beruht, dass man erst beide mit FEHLING'scher Lösung bestimmt, dann durch Kochen mit Salzsäure die Lävulose zerstört und die zurückgebliebene Dextrose bestimmt, ist nach HERZFELD und DAMMÜLLER (374), sowie WIECHMANN (375) höchstens bei annähernd gleichen Mengen von Dextrose und Lävulose anwendbar, und besonders ist zu bemerken, dass 6fach Normalsalzsäure einerseits die Lävulose bei 3 stündigem Kochen nicht ganz zerstört und andererseits auch die Dextrose etwas angreift.

Ueber die Bestimmung von Dextrose und Lävulose nebeneinander, besonders in Süssweinen und in Honig geben KÖNIG und KARSCH (375a) ausführliche Vorschriften. Man bestimmt die Drehung einer Lösung des Honigs in Wasser, vermischt dann mit viel absolutem Alkohol, lässt 1 bis 3 Tage stehen und bestimmt wieder die Drehung.

Bei reinem Honig giebt jedenfalls die zweite Bestimmung Linksdrehung, die erste kann wegen rechtsdrehender Beimengungen Rechtsdrehung geben.

Um die Quantität an Dextrose und Lävulose zu finden, benutzt man das verschiedene Verhalten dieser beiden Zuckerarten einerseits gegen FEHLING'sche Lösung, andererseits gegen SACHSSE'sche Lösung (s. Handb. I, pag. 66 u. 79).

Im Süsswein sowohl als im Honig überwiegt bald Dextrose, bald Lävulose (Dextrose : Lävulose = 100:78 bis 135); im Honig ist es ähnlich (Lävulose: Dextrose = 100:59 bis 111·5 nach KÖNIG). Ist zum Honig Stärkezucker gesetzt, so überwiegt natürlich die Dextrose in hohem Masse.

l-Fructose, $C_6H_{12}O_6$.

l-Lävulose, Antilävulose.

Das Antilogon der gewöhnlichen Lävulose, welch letztere der d-Reihe angehört. Sie ist von E. FISCHER aus i-Lävulose oder α-Acrose durch Zusatz von Bierhefe gewonnen worden, indem die Hefe die in der i-Lävulose enthaltene d-Lävulose zerstört. Sie entsteht ferner jedenfalls aus l-Mannose auf dem Wege durch das Osazon und Oson, denn es ist auf diesem Wege das betreffende l-Glycosazon und l-Glycoson gewonnen worden. Dreht rechts. Ist der Gährung mit Hefe nicht oder kaum fähig.

l-Osazon, $C_6H_{10}O_4 \cdot (N_2H \cdot C_6H_5)_2$, (l-Glycosazon). Aus l-Fructose, aus l-Mannose und aus l-Glucose zu erhalten. Gelbe Nadeln. Schmp. 205°. Dreht in Eisessig gelöst rechts (377). (0·1 Grm. Osazon in 12 Grm. warmem Eisessig gelöst drehen im 1 Decim.-Rohr 0·85° rechts).

i-Fructose, $C_6H_{12}O_6$.

i-Lävulose. α-Acrose. Diese aus d- und l-Fructose bestehende Zuckerart entsteht durch Mischung der Bestandtheile und aus i-Glycosazon irgend welcher Herkunft (378) beim Zersetzen mit Salzsäure und Behandeln des hierbei entstandenen Osons mit Zink und Essigsäure; so entsteht sie auch aus dem bei 216 bis 217° schmelzenden α-Acrosazon, welches aus dem unter dem Namen Methylenitan oder rohe Formose bekannten synthetisch erhaltenen Zuckergemenge neben anderen Osazonen mit Phenylhydrazin gefällt wird (378).

Fischer glaubt, dass die i-Fructose selbst schon in dem genannten Zuckergemenge vorhanden und die α-Acrose sei (377, pag. 389).

Durch Gährung mit Bierhefe wird i-Fructose zerlegt; indem d-Fructose verschwindet, bleibt l-Fructose.

Osazon der i-Lävulose [Fischer und Tafel (379)], $C_6H_{10}O_4 \cdot (NH_2HC_6H_5)_2$, α-Acrosazon, i-Glycosazon. Es entsteht aus i-Lävulose, i-Glucose und i-Mannose, ferner aus Methylenitan oder roher Formose, sowie aus oxydirtem Glycerin und aus Acroleïnbromid (380), welche mit Baryt behandelt waren. Schmp. gegen 217°, also höher als derjenige des d- oder l-Glucosazons (racemische Verbindung?). Es liefert mit concentrirter Salzsäure i-Glycoson (α-Acroson) als Syrup, welcher mit Phenylhydrazinacetat das Osazon wieder liefert und mit o-Toluylendiamin Nadeln, welche gegen 185° schmelzen, giebt (s. Glucoson).

Das α-Acroson giebt beim Erhitzen mit Wasser auf 140° Furfurol und Humin; bei 18stündigem Erhitzen im Wasserbade mit 18proc. Salzsäure liefert es Lävulinsäure, mit Zinkstaub und Essigsäure α-Acrose oder i-Fructose, welche (wenigstens theilweise) gährungsfähig ist und mit Natriumamalgam α-Acrit oder i-Mannit vom Schmp. 168° liefert (377) (s. w. u.).

Anhang zu i-Fructose.

Formose, Handbuch I., pag. 250.

Mehrfach haben Controversen über den aus Formaldehyd mit Kalk oder anderen Basen zu erhaltenden reducirenden Stoff stattgefunden (381). Butlerow hatte ihn bekanntlich Methylenitan genannt, und ich hatte diesen Namen als Collectivnamen für das Gemenge beibehalten, O. Loew dagegen behauptete, dass der Syrup ein reiner, gährungsfähiger Zucker sei, und hatte ihn Formose genannt. E. Fischer hat bewiesen, dass

die rohe Formose verschiedene Glycosen, $C_6H_{12}O_6$, enthält, indem neben anderen Stoffen mit Phenylhydrazin das bei 217° schmelzende α-Acrosazon oder i-Glucosazon und das bei 148 bis 150° schmelzende β-Acrosazon, welches vielleicht dem Sorbosazon nahe steht (382), daraus zu fällen sind.

Den im bei 148 bis 150° schmelzenden β-Acrosazon enthaltenen Zucker bezeichnet Fischer einstweilen als Formose.

Loew (383) hat die Herstellung der Rohformose oder des Methylenitans verbessert. Kali und Natron wirken auf Formaldehyd hauptsächlich in der Weise, dass sie Ameisensäure bilden, Magnesia wirkt für sich nicht, wohl aber bei Gegenwart von Blei, welches sich zu Bleihydroxyd oxydirt.

So entstehen dieselben Produkte wie mit Kalk, aber in grösserer Menge.

Am besten erwärmt man 4 Liter Wasser, 40 Grm. Formaldehyd, 0·5 Grm. Magnesia, 2 bis 3 Grm. Magnesiumsulfat, 350 bis 400 Grm. Blei, im Wasserbade so lange auf 60°, bis der Geruch nach Formaldehyd verschwunden ist. Man dampft bei 50° ein, scheidet aus dem Syrup mit Alkohol und wenig Aether die Salze, und mit Aether und Ligroïn den Zucker ab. Schwach gelber, süsser Syrup, welcher mit Bierhefe zum Theil gährt und Alkohol liefert. Loew nennt dies Zuckergemenge Methose, Fischer dagegen identificirt den Syrup mit den früheren Produkten, hebt hervor, dass Butlerow zuerst in dem Methylenitan einen zuckerähnlichen Körper erhalten hat, dass Loew diese Herstellung verbessert hat, dass aber der Syrup [wie ich es stets behauptet habe (381)], keine einheitliche Substanz, sondern ein Gemenge ist (378).

Die »Methose« ist ähnlich der Lävulose leicht zersetzlich, indem sie mit Salzsäure Humin und Ameisensäure liefert. Die Molekulargrösse der in diesen

Syrupen enthaltenen Substanzen hat v. KLOBUKOW (384) kryoskopisch annähernd auf $C_6H_{12}O_6$ passend gefunden.

α-Acrosazon (s. o.) haben FISCHER und TAFEL (380) aus Acroleïnbromid und aus mit Brom und Soda oxydirtem Glycerin hergestellt.

(10 Thle. Glycerin, 35 Thle. Soda kryst.
60 „ Wasser, 15 „ Brom.)

Die Flüssigkeit reducirt nach dem Neutralisiren des Alkalis, dem Entfernen des Broms mit schwefliger Säure und dem Zusetzen von 1% der Flüssigkeit an Natron allmählich nicht mehr in der Kälte, wohl aber in der Wärme FEHLING'sche Lösung.

Essigsaures Phenylhydrazin fällt aus den Formosesyrupen bei langem Erhitzen auf dem Wasserbade ein Gemenge von Osazonen, aus welchem man durch Benzol die leichter löslichen Antheile entfernt. Es bleiben jetzt zwei Osazone zurück, von welchen eins sich beim Kochen mit Essigäther löst.

Das in Essigäther unlösliche Osazon bildet schöne, gelbe Nadeln, schmilzt nach weiterer Reinigung bei 217° und ist α-Acrosazon oder i-Glycosazon (s. d.).

Das in kochendem Essigäther lösliche Osazon, $C_{18}H_{22}N_4O_4$, bildet sehr feine, zu Kugeln vereinigte Nadeln und schmilzt bei 158 bis 159°. Es ist in 300 Thln. siedenden Wassers löslich, es ist wahrscheinlich das β-Acrosazon aus Acroleïnbromid, es erinnert an das Sorbosazon [vielleicht auch an Pentosazon, TOLLENS (380)]. Es ist verschieden von i-Gulosazon (454a).

Invertzucker, $C_6H_{12}O_6$ (s. Handbuch I, pag. 91).

Gemenge gleicher Moleküle d-Glucose (Dextrose) und d-Fructose (Lävulose), welches bekanntlich aus Rohrzucker durch Einwirkung von Fermenten oder von verdünnten Säuren entsteht.

Die bei der Rohrzucker-Inversion stattfindenden Gesetze hat Hammerschmidt (385) studirt, indem er stets das halbe Normalgewicht Rohrzucker mit allmählich steigenden Mengen Salzsäure in Wasser zu 100 Cbcm. löste und die bei verschiedenen Temperaturen nach bestimmten Zeiten eintretenden Polarisationen beobachtete. Es ergiebt sich aus den Formeln und Tabellen, dass bei höherer Temperatur selbst sehr geringe Mengen Chlor- oder Bromwasserstoff den Zucker invertiren [s. a. (386) und bei Rohrzucker].

Die Darstellung des Invertzuckers, d. h. des Gemenges von Dextrose (d-Glucose) und Lävulose (d-Fructose), welches aus Rohrzucker bei der Hydrolyse entsteht, geschieht am besten mit Salzsäure, oder auch anderen Säuren, von welcher minimale Mengen genügend sind. Man erhitzt nach Wohl (576) und Kollrepp 1000 Kgrm. Rohrzucker mit 240 Litern Wasser auf 95° C., setzt 0·222 Liter 38 proc. Salzsäure, welche vorher zu 10 Liter verdünnt worden waren, zu und hält ½ Stunde auf 80—90° C. Bei aschereicherem Zucker nimmt man etwas mehr Salzsäure oder auch anderer Säuren. Die kleine Menge im Produkt vorhandener Säure sättigt man mit kohlensaurem Natron oder Zuckerkalk. Etwa vorhandene flüchtige organische Säuren kann man mit Dampf austreiben.

Die Inversion des Rohrzuckers mittelst Kohlensäure, welche von Follenius angewandt wurde, ist nach Herzfeld (387), Tummeley und Vier sehr langsam und unvollständig; schon ½ bis 1 proc. schweflige Säure wirkt dagegen kräftig und vollständig bei ¼ stündigem Erhitzen auf 100°.

Durch neuere Untersuchungen von Hönig uud Jesser (348) und von Ost (356) ist völlig bewiesen, dass Invertzucker genau gleiche Mengen Glucose und Fructose enthält, denn Gemenge gleicher Theile der beiden genannten Glycosen besitzen gelöst dieselbe specifische Drehung,

wie gleich concentrirte Invertzuckerlösungen. $(\alpha)_D$ ist nach OST bei 20° C. = — 19·82° + 0·04 p.

Wenn Hefe in Invertzucker gebracht wird, gährt bekanntlich die Glucose des Invertzuckers stärker als die Lävulose, und folglich nimmt zeitweilig die Linksdrehung des Zuckergemenges zu. Nach GAYON und DUBOURG (388) ist dies mit verschiedenen Gährungserregern sehr verschieden der Fall, und, während eine ursprüngliche Linksdrehung von 100° mit einigen Hefearten auf 103 bis 125° stieg, war mit *Mucor alternans* die Linksdrehung zeitweise auf 165° gestiegen.

Das spec. Gew. von Invertzuckerlösungen bestimmte HERZFELD (389). Folgendes ist ein Auszug aus der betr. Tabelle:

Procent Invertzucker	Spec. Gew.	Procent Invertzucker	Spec. Gew.
10 . .	1·03901	20 . .	1·08218
12 . .	1·04737	22 . .	1·09114
14 . .	1·05588	24 . .	1·10019
16 . .	1·06453	26 . .	1·10930
18 . .	1·07330		

Invertzuckerlösungen schmecken nach HERZFELD nicht süsser, wohl aber angenehmer als gleich concentrirte Rohrzuckerlösungen.

Invertzucker wird wegen des nur langsamen Auskrystallisirens zur Herstellung von Fruchtconserven angewandt und soll als Kunsthonig verwerthet werden (390).

Der sogen. türkische Honig ist nach FAJANS (391) ein durch Seifenwurzeldecoct schaumig gemachtes Kunstprodukt aus Rohrzucker.

Zur Bestimmung von Invertzucker nach der gewichtsanalytischen Methode existiren verschiedene Tabellen, von welchen einige in WEIN's Tabellenbuch (314) niedergelegt sind. ALLIHN wendet seine besondere Lösung mit Kaliumhydroxyd an (pag. 685) und kocht $\frac{1}{2}$ Sunde. LEHMANN wendet eine andere Lösung an und kocht $\frac{1}{4}$ Stunde. HERZFELD und PREUSS (392) benutzen die SOXHLET'sche Lösung und kochen 3 Minuten, die Resul-

tate sind in der betreffenden Tabelle auf Rohrzucker berechnet.

Es möge hier ein Auszug der PREUSS'schen Tabelle folgen:

Kupfer Milligrm.	Invertzuck. Milligrm.	Kupfer Milligrm.	Invertzuck. Milligrm.	Kupfer Milligrm.	Invertzuck. Milligrm.
30	8·3	165	83·8	300	160·6
45	16·6	180	92·3	315	169·3
60	25·0	195	100·8	330	177·9
75	33·3	210	109·2	345	186·5
90	41·7	225	117·7	360	195·2
105	50·1	240	126·3	375	203·8
120	58·5	255	134·9	390	212·5
150	66·9	270	143·5	400	218·2
135	75·4	285	152·1		

Wenn neben Invertzucker oder reducirendem Zucker grössere Mengen Rohrzucker vorkommen, müssen andere Tabellen angewandt werden, weil unter diesen Umständen aus FEHLING'scher Lösung mehr Kupferoxydul ausfällt, als bei Abwesenheit von Rohrzucker. (Siehe hierüber die Zucker-Zeitschriften, besonders MEISSL's Tabellen).

Ferner scheint es, als ob in unreinen Zuckerprodukten, in Melasse etc. ausser Invertzucker zuweilen Stoffe vorkommen, welche keine Glycosen sind, aber reduciren. Siehe in der grossen Literatur über diesen Gegenstand z. B. die Abhandlungen von DEGENER und SCHWEIZER (393), BODENBENDER und SCHELLER (394) und besonders HERZFELD (395).

H. Sorbose, $C_6H_{12}O_6$ (Handb. I, pag. 99).

Sorbinose, Sorbin.

Sorbose ist nach KILIANI und SCHEIBLER (458) eine Ketose von der Formel $CH_2OH \cdot (CHOH)_3 \cdot CO \cdot CH_2OH$.

Den früher angegebenen Umstand, dass Sorbose zuweilen aus Vogelbeersaft gewonnen ist, zuweilen dagegen nicht, erklärt Freund (456) dadurch, dass der Saft Sorbit oder eine gallertartige dem Sorbit nahestehende Substanz, welche ein krystallisirtes Acetat von 100° Schmp. und ein Di-Benzacetal von 190 bis 191° Schmp. liefert, enthält, aus welchem erst durch Oxydation die Sorbose entsteht.

Um Sorbose herzustellen, soll man den Saft auf das spec. Gew. 1·09 bis 1·06 verdünnen und so lange (ca. 1 Jahr) offen stehen lassen, bis er beim Abdampfen Sorbose giebt, wahrscheinlich sind es die Pilzvegetationen, welche die Oxydation veranlassen. Man dampft schliesslich den filtrirten Saft ab, worauf Sorbose krystallisirt.

Beim Behandeln von Sorbit mit Brom entsteht nach Vincent und Delachanal (457) keine Sorbose, vielmehr Glucose.

Sorbose wird nach Kiliani und Scheibler (458) von Brom kaum angegriffen. Sie addirt zwar Blausäure, liefert aber keine fassbaren Produkte (458).

Beim vorsichtigen Oxydiren mit 2 Thln. Salpetersäure von 1·39 spec. Gew. entsteht optisch aktive Trihydroxyglutarsäure, welche sich schwierig abscheiden lässt, identisch mit der Säure aus Arabinose (459) ist und bei 127° schmilzt. Ob sie mit Dessaignes' Aposorbinsäure, Schmp. 110°, identisch ist, bleibt fraglich (458). Wegen Nichtbildung einer Säure mit C_6 ist Sorbose als Ketose anzusehen.

Natriumamalgam liefert mit Sorbose nach Vincent und Delachanal (457) Sorbit. Zur Isolirung des letzteren benutzt man das Benzacetal. S. a. (458).

Die frühere Angabe (Handb. I., pag. 100), dass Sorbose mit Jodwasserstoff Mannit liefere, ist zu streichen.

Phenylsorbosazon [Fischer (460)], $C_6H_{10}O_4(N_2HC_6H_5)_2$, fällt bei 2stündigem Erhitzen der Bestandtheile als Oel, welches

beim Abkühlen krystallisirt und in heissem Alkohol und in Aceton ziemlich löslich ist. Gelbe Nädelchen. Schmp. 164°.

Methyl-Sorbosid, $C_6H_{11}O_6 \cdot CH_3$. Man erhält dieses Glycosid nach E. FISCHER (166a) durch Erwärmen und Stehenlassen von Sorbose mit Methylalkohol, welcher 1 % Salzsäure enthält. Man entfernt die Salzsäure mit Silbercarbonat, verdampft und erhält das krystallisirte Glycosid durch Auskochen mit Essigäther. Tafeln. Schmp. 119 bis 121°. Leicht löslich. Aceton und Essigäther lösen es schwerer. Dreht links. $(\alpha)_D =$ — 88·7°. Weder Hefeinfusum, noch Emulsin spalten es.

Anhang zu den Hexosen.

Glycosen mit 6 Atomen Kohlenstoff und weniger als 6 Atomen Sauerstoff.

Rhamnose, $C_6H_{12}O_5 + H_2O$ (Handb. VI, pag. 157).

Isodulcit.

Rhamnose entsteht hydrolytisch ausser aus den früher genannten Materialien auch aus Rutin, und zwar in erheblicher Menge, SCHUNCK (461) glaubt, dass 1 Mol. Rutin, $C_{42}H_{50}O_{25}$, 3 Mol. Rhamnose liefert; ferner scheint sie aus Frangulin (462) neben Emodin oder Frangulinsäure zu entstehen, sowie vielleicht aus Fisetin, dem Farbstoff des Fisetholzes (463), aus Datiscin [SCHUNCK und MARCHLEWSKI (464)].

Rhamnose gehört nach allen ihren Eigenschaften zu den Glycosen und nicht zu den Manniten. Sie ist eine Methylpentose (nach FISCHER und TAFEL (465) und MAQUENNE (466) Methylarabinose), weil sie (nach HERZIG) beim Oxydiren Essigsäure liefert, und weil sie beim Destilliren mit Schwefelsäure Methylfurfurol giebt.

Rhamnose-Anhydrid, $C_6H_{12}O_5$. Das früher nur amorph bekannte Anhydrid kann man nach E. FISCHER

(166a) aus Aceton krystallisirt erhalten. Nadeln. Schmelzpunkt 122 bis 126°.

Rhamnose dreht unmittelbar nach der Lösung links, $(\alpha)_D = -4{\cdot}5$ bis 5°, [JACOBI und FISCHER (467), SCHNELLE und TOLLENS (468)], bald schlägt dies nach rechts um, und nach $1\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden ist $(\alpha)_D = +8{\cdot}56°$ (468). Mit dem Steigen der Temperatur nimmt die constante Drehung ab, $(\alpha)_D = +9{\cdot}18° - 0{\cdot}035\,t$. Diese Zahlen gelten für Rhamnosehydrat.

In Methyl-, Aethyl-, Isobutyl- oder Amylalkohol gelöst, dreht Rhamnose links; $(\alpha)_D =$ bis $-10{\cdot}7°$, vielleicht weil sich Alkoholate bilden. In Isopropylalkohol dreht sie nach SULE (469) rechts.

Durch Einwirkung von Natriumamalgam entsteht aus Rhamnose krystallisirter Rhamnit, $C_6H_{14}O_5$, [FISCHER und TAFEL (470), FISCHER und PILOTY (471)], nach RAYMANN (472) entsteht daneben ein unter 100° siedender Alkohol und eine pfeffermünzartig riechende, bei 200° siedende Verbindung.

Mit Salpetersäure verschiedener Concentration entsteht aus Rhamnose nach WILL und PETERS (473) nicht die Isodulcitsäure, sondern Trihydroxyglutarsäure, $C_5H_8O_7$.

Mit Brom und Wasser entsteht nach WILL und PETERS (474) und nach RAYMANN (472) Rhamnonsäure (oder Isodulcitonsäure), $C_6H_{12}O_6$ (RAYMANN sah sie zuerst als ein Saccharin an).

Rhamnose addirt nach FISCHER und TAFEL (475), sowie WILL und PETERS (474) Cyanwasserstoff, und aus diesem Produkt entsteht mit Baryt die Rhamnose- oder Isodulcitcarbonsäure, $C_7H_{14}O_7$ (Rhamnohexonsäure).

Mit gleichen Theilen Phenylhydrazin und Wasser liefert Rhamnose nach FISCHER und TAFEL (476) in der Kälte das Rhamnose-Hydrazon, $C_6H_{12}O_4 \cdot N_2H \cdot C_6H_5$. Farblose, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwer lösliche Blättchen.

Schmp. 159°. Rechtsdrehend, $(\alpha)_D = +54{\cdot}2°$ (467). In der Hitze entsteht mit Phenylhydrazinacetat das Osazon, $C_6H_{10}O_3{\cdot}(N_2HC_6H_5)_2$, welches bei 180° schmilzt (477); aus diesem gewinnt man nach E. FISCHER mit Salzsäure das Rhamnoson (478).

Rhamnose-Diphenylhydrazon, $C_6H_{12}O_4{\cdot}N_2(C_6H_5)_2$. Die Lösungen der Bestandtheile in absolutem Alkohol werden nach STAHEL (479) 2 Stunden auf 100° erhitzt. Aether fällt das Hydrazon. Krystallisirt aus heissem Wasser in Nadeln. Schmp. 134°.

Rhamnodiazin, $C_{18}H_{32}N_2O_8$, entsteht nach RAYMANN und CHODOUNSKY (480) aus Rhamnose mit Ammoniak und Acetessigester. Weiche Nadeln. Schmp. 186°. Alkoholische Salzsäure trennt nach RAYMANN und POHL (481) $C_4H_{10}O$ ab, und es bleiben Prismen, $C_{14}H_{22}N_2O_7$. Naphtylamin u. a. bilden analoge Stoffe.

Mit Hydroxylamin liefert Rhamnose nach JACOBI (482) beim Verdunsten Rhamnose-Oxim, $C_6H_{12}O_4 = NOH$. Farblose Tafeln. Schmp. 127°. Dreht rechts, $(\alpha)_D = +13{\cdot}7°$. Anfänglich Wenigerdrehung.

Rhamnose-Amylalkoholat, $C_6H_{12}O_5{\cdot}C_5H_{12}O$. Erhitzt man eine Lösung von Rhamnose in Amylalkohol, so geht nach RAYMANN (472) Wasser fort, und der Rückstand löst sich in Aether. Er ist unkrystallinisch und das obige Amylalkoholat.

Aethyl-Rhamnosid, $C_6H_9O_5{\cdot}C_2H_5$. Von E. FISCHER (483) erhaltenes, künstliches Glucosid (s. pag. 675). Rhamnose im gleichen Gewicht absoluten Alkohols gelöst, wird nach dem Abkühlen mit der 6fachen Menge alkoholischer Salzsäure gemischt. Nach 12 Stunden vermischt man mit Wasser, sättigt mit Natron, dampft ab, und gewinnt das Aethyl-Rhamnosid mittelst absoluten Alkohols und Aethers. Man kann es im Vacuum destilliren. Zäher, auch in Aether löslicher Syrup, welcher auf FEHLING'sche Lösung und auf Phenylhydrazin erst nach dem Invertiren wirkt. Schmeckt bitter.

Methyl-Rhamnosid ist der Aethylverbindung analog.

Rhamnose-Aethylmercaptal (484). Analog dem Glucose Aethylmercaptal. Nadeln von 135 bis 137° Schmp.

Rhamnose-Aceton, Aceton-Rhamnosid, $C_9H_{16}O_5$, entsteht nach E. FISCHER (166a) aus Rhamnose-Anhydrid und salzsäurehaltigem Aceton.

Prismen. Schmp. 89 bis 90°. Im Vacuum destillirbar. Selbst in Aether leicht löslich; in Petroleumäther schwer löslich. Schmeckt bitter. Dreht rechts, $(\alpha)_D = + 17{\cdot}75°$. Reducirt nicht direkt FEHLING'sche Lösung, wohl aber nach dem Erhitzen mit verdünnter Säure, weil Hydrolyse leicht stattfindet.

Als Specialreaction auf Rhamnose hat MAQUENNE (485) die Bildung von Methyl-Furfurol beim Destilliren mit Salzsäure angegeben. Man muss nur bedenken, dass Methyl-Furfurol nach GÜNTHER und TOLLENS (486) auf gleiche Weise auch aus Fucose und Chinovose entsteht.

B. Fucose, $C_6H_{12}O_5$.

Ein von BIELER und TOLLENS (487) amorph und von GÜNTHER und TOLLENS (486) krystallisirt erhaltener, der Rhamnose isomerer Zucker aus Seetang (Fucusarten). Sie ist die Substanz, aus welcher das im sogen. Fucusol enthaltene Methylfurfurol entsteht. Mit Wasser und verdünnter Salzsäure gereinigter Seetang wird mit 3proc. Schwefelsäure 12 Stunden bei 100° erhitzt. Aus der mit Baryt gesättigten eingedampften Flüssigkeit erhält man nach Abscheidung von Gummi etc. mit Alkohol einen Syrup, und aus diesem mit Phenylhydrazin ein Hydrazon, aus welchem mit concentrirter Salzsäure der reinere Zucker abgeschieden wird, welcher langsam krystallisirt. Hübsche, mikroskopische Nadeln, in Wasser und Alkohol äusserst löslich. Schmp. 130 bis 140°. Dreht stark links, $(\alpha)_D = -77°$, starke Mehrdrehung vorhanden. Reducirt FEHLING'sche Lösung etwas schwächer als Glucose, wird mit Natron gelb, mit α-Naphtol, sowie Thymol und Schwefelsäure roth, giebt aber nicht die Pen-

tosenröthung mit Phloroglucin und Salzsäure. Fucose giebt beim Destilliren mit Salzsäure Methylfurfurol.

Hydrazon, $C_6H_{12}O_4 \cdot N_2HC_6H_5$, entsteht aus den Bestandtheilen bei Gegenwart von sehr wenig Wasser. Schmp. 170 bis 173°.

Osazon. Aus verdünnten Lösungen beim Erhitzen mit Phenylhydrazinacetat erhalten. Citronengelb. Schmelzpunkt gegen 160°.

C. Chinovose, $C_6H_{12}O_5$.

Ein der Rhamnose und Fucose isomerer Zucker, welcher als Aethylglycosid, $C_8H_{16}O_5$, bei der Spaltung des Chinovins durch alkoholische Salzsäure neben Chinovasäure erhalten wird.

Das Chinovose-Aethylglycosid ist früher als Chinovit von der Formel $C_6H_{12}O_4$, welche einigermaassen ähnliche Procentzahlen wie $C_8H_{16}O_5$ verlangt, beschrieben worden (Handb. I, pag. 265).

Chinovose, $C_6H_{12}O_5$, erhält man nach E. FISCHER und LIEBERMANN (488) aus Chinovit durch $1\frac{1}{2}$stündiges Erhitzen im Wasserbade mit 5proc. Schwefelsäure. Zugleich entsteht Alkohol.

Syrup, schmeckt süss und zugleich etwas bitter, löst sich in absolutem Alkohol, aber nicht in Aether. Zeigt die gewöhnlichen Glycosereactionen. Liefert mit Brom eine Säure.

Beim Destilliren von Chinovose mit Salzsäure entsteht Methylfurfurol.

Chinovosazon, $C_6H_{10}O_3(N_2HC_6H_5)_2$, entsteht mit Phenylhydrazin und Essigsäure. Feine, gelbe Nadeln, kaum in Wasser, sehr schwer in Aether, Chloroform, Benzol, leichter in heissem, absolutem Alkohol löslich. Heisser Eisessig löst es am leichtesten.

Aethylchinovosid, $C_6H_{11}O_5 \cdot C_2H_5$, ist der früher bekannte Chinovit (s. Handb. I, pag. 265). Er löst sich in Aether leicht und reducirt FEHLING'sche Lösung selbst bei längerem Kochen nur schwach.

Aethylchinovosidtriacetat, $C_6H_8O_2 \cdot C_2H_5(C_2H_3O_2)_3$, ist das früher als Chinovittriacetat beschriebene krystallisirte Präparat. (Der Umstand, dass nur drei Essigsäuregruppen sich mit Chinovit verbinden und folglich nur drei Hydroxyle in dem letzteren enthalten sind, spricht für die Aethylenoxydlagerung dieses Glycosides. TOLLENS).

Anhang zu den Hexosen.

Alkohol mit 6 At. Sauerstoff und 7 At. Kohlenstoff.

Rhamnohexose*), $C_7H_{14}O_6$.

Eine CH_2O mehr als Rhamnose haltende Glycose, welche FISCHER und PILOTY (489) aus der Rhamnose synthetisch gewonnen haben.

Das Lacton der Rhamnosecarbonsäure oder Rhamnohexonsäure, $C_7H_{12}O_6$, wird durch Natriumamalgam in der Kälte und in angesäuerter Lösung unter gutem Schütteln reducirt. Man sättigt mit Natron, dampft ab, beseitigt das Natriumsulfat durch Alkohol und erhält aus der eingedunsteten Flüssigkeit den synthetischen Zucker. Farblose, kleine, wasserfreie Säulen oder Tafeln. Schmp. 180 bis 181°. In Wasser leicht, etwas in Methylalkohol, schwerer in absolutem Alkohol löslich. Schmeckt süss, reducirt FEHLING'sche Lösung, gährt nicht. Dreht links, $(\alpha)_D = -61{\cdot}4°$, anfänglich ist Mehrdrehung vorhanden.

*) Es ist dies der von E. FISCHER gewählte Name. Bei allen diesen, mittelst der Blausäureadditionsmethode aus der Rhamnose hergestellten Derivaten ist wohl zu bedenken, dass sie 1 At. Kohlenstoff mehr enthalten als die Zahl, welche in dem Namen sich befindet, ausdrückt.

So sind Rhamnohexose, $C_7H_{14}O_6$,
Rhamnoheptose, $C_8H_{16}O_7$
Rhamnohexit, $C_7H_{16}O_6$,
Rhamnohexonsäure, $C_7H_{14}O_7$,
Rhamnooctonsäure, $C_9H_{18}O_9$ u. s. w.

Das Hydrazon ist leicht, das Osazon schwer löslich.

Natriumamalgam reducirt die Rhamnohexose in alkalischer Lösung zu Rhamnohexit, $C_7H_{16}O_6$.

Rhamnohexosazon, $C_7H_{12}O_4(HN_2 \cdot C_6H_5)_2$. Fällt mit essigsaurem Phenylhydrazin im Wasserbade in 15 Minuten aus. Feine, gelbe, verfilzte Nadeln, in kochendem Alkohol leicht, in Wasser fast nicht löslich. Schmp. gegen 200°.

6. **Heptosen**, $C_7H_{14}O_7$.

A. **Glucoheptose**, $C_7H_{14}O_7$.

α-Glucoheptose, $C_7H_{14}O_7$. Von E. Fischer (490) aus α-Glucoheptonsäure mit Natriumamalgam in saurer Lösung erhalten. Krystallisirt bald aus dem Syrup. Schöne, rhombische Krystalle. In 10·5 Thln. Wasser von 14° löslich, in heissem Wasser sehr leicht, in absolutem Alkohol sehr schwer löslich. Dreht links, $(\alpha)_D = -19{\cdot}7°$. Mehrdrehung ist vorhanden. Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure giebt sie viel Humin und sehr wenig Furfurol.

Mit Brom und Wasser entsteht α-Heptonsäure.

Mit Natriumamalgam entsteht α-Glucoheptit. Gährt mit Hefe nicht (491). Liefert mit Blausäure die Nitrile der α- und β-Glucooctonsäure.

Phenylhydrazon, $C_7H_{14}O_6 \cdot N_2H \cdot C_6H_5$. Entsteht aus 1 Thl. Heptose, $1\frac{1}{2}$ Thle. Wasser, 1 Thl. Phenylhydrazin. Krystalle. In Wasser leicht, in Alkohol schwer, in Aether fast nicht löslich. Schmp. gegen 170°.

Osazon, $C_7H_{12}O_5(N_2HC_6H_5)_2$. Entsteht beim Erhitzen mit essigsaurem Phenylhydrazin. Feine, gelbe Nadeln, in 60 Thln. absoluten Alkohols löslich. Schmp. gegen 195°. Giebt mit concentrirter Salzsäure das Heptoglucoson.

α-Glucoheptosehexacetat, $C_7H_8O \cdot (C_2H_3O_2)_6$. Entsteht mit Essigsäureanhydrid und Chlorzink beim Kochen (s. Glucosepentacetat). Krystalle. Schmelz-

punkt 156°. In kaltem Wasser schwer, in Alkohol, Aether, Chloroform leicht löslich.

Di-α-Glucoheptosedecacetat, $C_{14}H_{16}O_3(C_2H_3O_2)_{10}$. Entsteht aus α-Glucoheptose mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natron. Krystalle. Nach häufigem Umkrystallisiren ist der Schmp. 131 bis 132°. Es könnte diese Verbindung auch ein isomeres Hexacetat der Heptoglucose sein, welches dem zweiten Glucosepentacetat entspricht (s. d.) (Tollens).

Mit Mercaptan entsteht nach E. Fischer (492) α-Glucoheptoseäthylmercaptal. Krystalle von 152 bis 154° Schmp.

Methyl-Glucoheptosid, $C_7H_{13}O_7 \cdot CH_3$. Entsteht nach E. Fischer (166a) aus Glucoheptose mit Methylalkohol, welcher wenig Salzsäure enthält, beim langen Erhitzen auf 100° (s. Methylglucosid). Wahrscheinlich entsteht zugleich ein isomeres Glucosid.

Prismen. Schmp. 167 bis 169°. In Wasser ist es sehr leicht löslich, es löst sich in 20 Thln. heissen absoluten Alkohols, in heissem Aceton recht schwer, in Aether fast nicht. Schmeckt süss.

Hefeinfusum und Emulsin zerlegen es nicht.

β-Glucoheptose, $C_7H_{14}O_7$. Entsteht aus β-Glucoheptonsäurelacton mit Natriumamalgam in saurer Lösung. Syrup.

Phenylhydrazon, $C_7H_{14}O_6 \cdot N_2HC_6H_5$. Entsteht aus 2 Thln. des Syrups mit $1\frac{1}{2}$ Thln. Phenylhydrazin. Feine, farblose Nadeln, in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich.

Osazon, $C_7H_{12}O_5 \cdot (N_2HC_6H_5)_2$. Gleicht, wie zu erwarten, dem α-Heptoglucosazon vollständig.

B. Mannoheptose, $C_7H_{14}O_7$.

Existirt als d-, l-, i-Mannoheptose.

d-Mannoheptose, $C_7H_{14}O_7$. Von Fischer und Passmore (493) aus d-Mannoheptonsäurelacton mit Natriumamalgam in saurer Lösung erhalten; zur völligen

Reinigung wurde sie in das Hydrazon verwandelt, und dies mit Salzsäure wieder zersetzt. Sehr feine, kugelig vereinigte Nadeln. Schmp. 134 bis 135°. In Wasser sehr leicht, in absolutem Alkohol sehr schwer löslich. Aus Methylalkohol scheint sie mit 1 Mol. H_2O zu krystallisiren. Dreht rechts, $(\alpha)_D = + 68{\cdot}6°$, Mehrdrehung ist vorhanden. Gährt nicht mit Hefe. Bleiessig fällt sie aus wässriger Lösung.

Hydrazon, $C_7H_{14}O_6 \cdot N_2HC_6H_5$. Feine, farblose Nadeln. In kaltem Wasser sehr schwer, in heissem Wasser leichter löslich. Schmp. 197 bis 200°. In concentrirter Salzsäure gelöst, dreht es, sofort untersucht, nicht, bald aber nach rechts.

Osazon, $C_7H_{12}O_5(N_2HC_6H_5)_2$. Entsteht bei längerem Erhitzen des Hydrazons mit Phenylhydrazinacetat und Wasser. Gelbe, in Wasser und selbst in heissem Alkohol sehr schwer lösliche Nadeln. Schmp. gegen 200°. Dreht, in Eisessig gelöst, rechts.

l-Mannoheptose, $C_7H_{14}O_7$. Entsteht nach E. Fischer und Smith (494) aus l-Mannoheptonsäurelacton mit Natriumamalgam in saurer Lösung und wird auf übliche Weise gewonnen. Syrup oder festes, weisses, zerfliessliches Pulver. Scheint mit Hefe nicht zu gähren.

Hydrazon, $C_7H_{14}O_6 \cdot N_2HC_6H_5$, fällt bald aus l-Mannoheptoselösung mit essigsaurem Phenylhydrazin aus. Aus heissem Wasser umzukrystallisiren. Farblose Nadeln. Schmp. gegen 196°.

Osazon, $C_7H_{12}O_5(N_2HC_6H_5)_2$, wird auf gewöhnliche Weise beim Erhitzen im Wasserbade erhalten. Gelbe Nadeln. Schmelzpunkt 203°. Auch in heissem Alkohol schwer löslich.

i-Mannoheptose, $C_7H_{14}O_7$ (494). Entsteht aus i-Mannoheptonsäurelacton mit Natriumamalgam in saurer Lösung. Syrup, optisch inaktiv, gährt nicht mit Hefe.

Hydrazon, $(C_7H_{14}O_6 \cdot N_2HC_6H_5)$, analog den Isomeren. Schmp. 175 bis 176°.

Osazon, $C_7H_{12}O_5(N_2HC_6N_5)_2$. Gelbe Nadeln. Schmelzpunkt 210°.

C. Galaheptose, $C_7H_{14}O_7$.

Entsteht nach FISCHER und BEHRINGER (495) mit Natriumamalgam in saurer Lösung aus Galaheptonsäure.

Das Phenylhydrazon ist schwer löslich. Schmelzpunkt 199°.

Osazon. Schmp. gegen 220°.

Galaheptose addirt Blausäure.

Nach E. FISCHER (495 a) existirt auch eine zweite Galaheptose.

D. Digitalose, $C_7H_{14}O_7$.

KILIANI (496) erhielt aus reinem *Digitalin verum* (nicht aus dem sogen. *Digitalin crystallisatum*, welches nach KILIANI zum grössten Theil aus dem krystallisirenden Digitonin besteht), durch Erhitzen mit 8 Thln. 50proc. Alkohols und 2 Thln. concentrirter Salzsäure neben Digitaligenin, $C_{16}H_{22}O_2$, einen Syrup, aus welchem mit Phenylhydrazin ein gemengtes Glucosazon, mit Brom Glyconsäure und zugleich das krystallisirte, bei 138° schmelzende Lacton, $C_7H_{12}O_5$, der Digitalonsäure, $C_7H_{14}O_6$, isolirt wurden.

Digitalonsaures Silber, $C_7H_{13}O_6 \cdot Ag$, bildet Nädelchen. Die Bildung dieser Säure zeugt für die Existenz einer Heptose, d. h. der Digitalose, in dem obigen Syrup.

Anhang zu den Heptosen.

Alkohole mit 7 At. Sauerstoff und 8 At. Kohlenstoff.

Rhamnoheptose, $C_8H_{16}O_7$ (s. über den Namen pag. 147, Anm.).

Eine $2CH_2O$ mehr als die Rhamnose enthaltende Glycose, welche von FISCHER und PILOTY (497) synthetisch aus der Rhamnose gewonnen ist. Sie wird aus der Rhamnoheptonsäure mit Natriumamalgam in schwach saurer Lösung erhalten (s. Rhamnohexose).

Da sie bis jetzt nicht krystallisirt erhalten wurde, ist sie als Hydrazon abgeschieden und aus diesem (wie die Mannose aus dem Mannosehydrazon) regenerirt worden. Syrup. Dreht rechts; $(\alpha)_D$ = annähernd + 8·4°.

Rhamnoheptosehydrazon, $C_8H_{16}O_6 \cdot HN_2C_6H_5$. Fällt in der Kälte aus der wässrigen Lösung des Zuckers mit Phenylhydrazinacetat aus. Farblose, feine Nadeln. Schmp. gegen 200°. In kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich.

Rhamnoheptosazon, $C_8H_{14}O_5(NH_2 \cdot C_6H_5)_2$. Fällt beim Erhitzen der Lösung des Zuckers mit Phenylhydrazinacetat im Wasserbade in 10 Minuten aus. Feine, gelbe Nadeln. Schmp. gegen 200°. In Wasser und in kaltem wie heissem Alkohol sehr schwer löslich.

7. Octosen, $C_8H_{16}O_8$.

A) Glucooctosen, $C_8H_{16}O_8$.

α-Glucooctose.

Entsteht aus Glucooctonsäurelacton mit Natriumamalgam in saurer Lösung (498).

Hydrat, $C_8H_{16}O_8 + 2H_2O$. Nädelchen, lösen sich langsam in kaltem Wasser, schwer in absolutem Aethylalkohol, leichter in Methylalkohol, schmecken süss und zeigen alle Zuckerreactionen. Dreht links, $(\alpha)_D$ = — 50·5° (auf Anhydrid berechnet), starke Mehrdrehung vorhanden. Gährt mit Hefe nicht.

Liefert mit Blausäure die Nitrile der α- und β-Gluconononsäuren und mit Natriumamalgam den α-Glucooctit.

Phenylhydrazon, $C_8H_{16}O_7 \cdot N_2HC_6H_5$. Krystallisirt leicht und ist in kaltem Wasser schwer löslich. Derbe Nadeln. Schmp. gegen 190°.

Osazon, $C_8H_{14}O_6 \cdot (N_2HC_6H_5)_2$. Gelbe Nadeln, in Wasser fast unlöslich, aus Alkohol umzukrystallisiren. Schmelzpunkt 210 bis 212°.

β-Glucooctose.

Noch nicht rein hergestellt (s. β-Glucooctonsäure).

B. Mannooctose, $C_8H_{16}O_8$.

d-Mannooctose, $C_8H_{16}O_8$ (493).

Entsteht aus Mannoctonsäurelacton durch Natriumamalgam in saurer Lösung. Farbloser, in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwer löslicher Syrup.

Schmeckt süss. Gährt nicht. Dreht schwach rechts; $(\alpha)_D$ annähernd $= +3^\circ$.

Hydrazon, $C_8H_{16}O_7 \cdot N_2HC_6H_5$, feine, farblose, selbst in heissem Wasser schwer lösliche Nadeln. Schmp. 212°.

Osazon, $C_8H_{14}O_6(N_2HC_6H_5)_2$, feine, gelbe Nadeln, fast unlöslich in heissem Wasser und kochendem Alkohol.

C. Galaoctose

entsteht nach E. FISCHER (495a) aus Galaheptose mit Cyanwasserstoff u. s. w.

Anhang zu den Octosen.

Alkohole mit 9 At. Kohlenstoff und 8 At. Sauerstoff.

Rhamnooctose, $C_9H_{18}O_8$.

Diese synthetische Zuckerart entsteht nach FISCHER und PILOTY (497) wahrscheinlich aus der Rhamnooctonsäure bei der Reduction mit Natriumamalgam in saurer Lösung, denn es bildet sich hierbei ein FEHLING'sche Lösung reducirender Zucker, welcher ein bei gegen 216° schmelzendes Osazon liefert.

8. Nonosen, $C_9H_{18}O_9$.

A. Gluconononose, $C_9H_{18}O_9$.

Erhalten von E. FISCHER (500) durch Reduction der syrupförmigen Gluconononsäure mit Natriumamalgam in saurer Lösung. Syrup, dreht schwach rechts. Gährt nicht mit Hefe. Giebt mit Natriumamalgam Glucononit.

Phenylhydrazon, $C_9H_{18}O_8 \cdot N_2HC_6H_5$, entsteht aus den Bestandtheilen in der Kälte. Löst sich in 25 bis 30 Thln. heissen

Wassers und sehr schwer in kaltem Wasser und Alkohol. Schmelzpunkt 195 bis 200°.

Osazon, $C_9H_{16}O_7(N_2HC_6H_5)_2$. Scheidet sich sehr langsam aus. Gelbe Nadeln, sehr schwer löslich. Schmp. 220 bis 223°.

B. Mannononose, $C_9H_{18}O_9$ (501).

Erhalten aus Mannononsäure mit Natriumamalgam in saurer Lösung. Krystallisirt in kleinen, kugelförmigen Aggregaten. Löslich in heissem 96 proc. Alkohol. Schmp. gegen 130°. Dreht rechts, $(\alpha)_D$ gleich nach der Lösung = + 50°. Die Mannononose gährt mit Hefe ebenso leicht wie die gewöhnliche Glucose und ist letzterer überhaupt sehr ähnlich.

Hydrazon, $C_9H_{18}O_8 \cdot N_2HC_6H_5$. Feine, weisse Nadeln, in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich. Schmelzpunkt gegen 223°.

Osazon, $C_9H_{16}O_7(N_2HC_6H_5)_2$. Schöne, gelbe Nadeln. Schmp. gegen 217°.

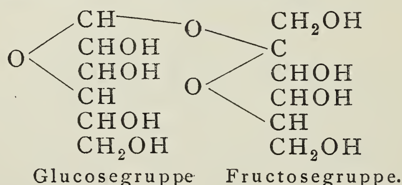
Di-Saccharide oder Saccharosen, Biosen der Hexosen.

A. Rohrzucker, $C_{12}H_{22}O_{11}$ (Handb. I, pag. 104).

Saccharose. Sucrose.

Siehe über die Geschichte des Rohrzuckers v. LIPPMANN's Buch (502).

Als Structurformel des Rohrzuckers giebt E. FISCHER (503) (s. Handbuch I, pag. 12) folgende:



Glucosegruppe Fructosegruppe.

Rohrzucker ist neuerdings wieder in vielen Vegetabilien gefunden worden, und er gehört jedenfalls zu den in der Pflanzenwelt verbreitetsten Körpern.

Meistens ist auf die Gegenwart von Rohrzucker geschlossen worden, wenn ein Kohlenhydrat aufgefunden wurde, welches direkt rechts dreht und nicht reducirt, nach der Inversion aber links (oder weniger stark rechts) dreht und stark FEHLING'sche Lösung reducirt. In der That sind dies die Charaktere des Rohrzuckers, und in den meisten Fällen ist gegen die obige Schlussfolge nichts einzuwenden, nur muss man bedenken, dass noch andere Kohlenhydrate als Rohrzucker existiren, welche sich in dieser Hinsicht ähnlich verhalten.

Besonders sind hier die ausgedehnten Untersuchungen von MÜLLER-THURGAU (504) über Rohrzucker und Glucose in erfrorenen Kartoffeln zu nennen. Weiter ist Rohrzucker gefunden in Sojabohnen (505), Erdnüssen [BURCKHARD (506)], in den Blättern der Zuckerrübe, des Zuckerrohrs [WINTER (507)] des Weinstocks, der unreifen Kartoffeln, in Cocosnüssen etc. (s. auch weiter unten).

Die Gegenwart von Rohrzucker in Getreide ist von v. ASBOTH (508) geleugnet worden, trotzdem ist Rohrzucker aus Mais, Gerste und anderem Getreide unzweifelhaft hergestellt worden (s. u.).

Nach LADD (509) sind im Klee 1·2 bis 3·8%, im Thimothee-Gras 4·7 bis 7·6% Rohrzucker.

In süssen Früchten u. s. w. ist Rohrzucker vielfach meist neben Glucose und Lävulose gefunden, und nur wenige Beispiele mögen hier angeführt werden:

In trocknen Bananen sind nach NIEDERSTAEDT (512) 52·5% Rohr- und Fruchtzucker, nach PARSONS (513) in bittern säuerlichen Orangen gegen 1%, in süssen Orangen 8% Rohrzucker gefunden.

BEHREND (514) fand im Safte zahlreicher Sorten frischer Aepfel bis ca. 6% Rohrzucker, von diesem war nach einem halben Jahre etwa die Hälfte in Invertzucker übergegangen.

KULISCH (517) fand in

	Rohrzucker	Glycosen
Ananas	11·33 %	1·98 %
Erdbeeren	6·33 %	4·98 %
Aprikosen	6·04 %	2·74 %
Reifen Bananen	5·00 %	10·00 %
Aepfeln	1 bis 5·4 %	7 bis 13 %

In amerikanischen Erdbeeren fand STONE (518) neben 4 bis meist 6 % Glycose keinen Rohrzucker, denn nach der Inversion war die Reductionskraft wenig vermehrt.

Im Johannisbrot ist Rohrzucker [BERTHELOT (511)].

In Zuckerrübenblättern fand HERZFELD (510) neuerdings wieder stets Rohrzucker neben reducirendem Zucker.

In Rübenblättern, Birnbaumblättern, Blumenkohlpflanzen, Zwiebelblättern und -Knollen, Fichtennadeln fand KAYSER (515) neben Invertzucker erhebliche Mengen Rohrzucker, ebenso BROWN und MORRIS (516), welche ihn für das erste Assimilationsprodukt der Kohlensäure halten (s. pag. 41).

Unzweifelhaft sicher wird der Gehalt der Vegetabilien an Rohrzucker festgestellt, wenn es gelingt, letzteren in Krystallen nachzuweisen. Dies ist nicht immer leicht auszuführen, wenn man auch durch Behandlung mit Alkohol u. s. w. Verunreinigungen beseitigt. Leichter gewinnt man den Rohrzucker rein durch Fällung als Strontian-Saccharat, und E. SCHULZE (519) hat diese Methode neu ausgearbeitet. Man versetzt den alkoholischen Auszug der betr. Stoffe siedend mit etwas heiss gesättigter Strontianlösung, kocht noch eine halbe Stunde, filtrirt auf dem Heisswassertrichter ab, wäscht mit etwas Alkohol aus, presst den Niederschlag zwischen Papier, übergiesst mit Wasser, leitet Kohlensäure dazu, dunstet das Filtrat vom Strontiumcarbonat ein und sucht durch Extrahiren mit Alkohol und Verdunsten des letzteren über Schwefelsäure Krystalle zu bekommen. Wenn nöthig, wieder-

holt man die Strontianfällung (523). Aus concentrirten Syrupen erhält man zuweilen durch Kochen mit absolutem Alkohol ein aus kleinen reinen Krystallen bestehendes Pulver (TOLLENS). In Krystallen ist Rohrzucker abgeschieden aus Aepfeln [KULISCH (520)], unreifen Kartoffelknollen [SCHULZE und SELIWANOFF (519)], etiolirten Kartoffelkeimen (519), Pollen von *Pinus sylvestris* (521), Mohrrüben (519), Rebenblättern, Kartoffelblättern (522), Süssmais und badischem Mais [WASHBURN und TOLLENS (523), s. a. MARCACCI (524), aus der Süsskartoffel, *Batata edulis* [STONE (525)], der Cassava-Knolle [EWELL und WILEY (526)], aus den Bohnen (*faba vulg.*) und wahrscheinlich den Wicken von MAXWELL (527), aus *Gymnocladus canadensis* von STONE und TEST (528). Ferner von E. SCHULZE und FRANKFURT (529) aus den Körnern von Weizen, Roggen, Hafer, Buchweizen, Hanf, Sonnenblumen, Erbsen, Sojabohnen, Kaffee und den Erbsenschoten. (Lupinensamen gaben keinen Rohrzucker.)

RICHARDSON und CRAMPTON (530) fanden Rohrzucker im Weizenkeim, MERCK (531) in der Ipecacuanha-Wurzel.

Darstellung des Zuckers im Grossen.

Hierbei spielen natürlich die neben dem Zucker vorhandenen anderen Stoffe, der sogen. »Nichtzucker«, eine grosse Rolle. Ueber den »organischen Nichtzucker« findet man Näheres in den Monographien von DEGHUÉE (532).

Der neben Rohrzucker im Zuckerrohr vorhandene reducirende Zucker wird meistens für Invertzucker gehalten, nach WINTER (533) ist jedoch keine Lävulose vorhanden, was u. a. WILEY (534) bezweifelt. (Der in der Melasse vorhandene Invertzucker kann während der Fabrikation aus Rohrzucker entstanden sein.)

Zu der Reinigung des aus den Rüben gewonnenen Diffusionssaftes wird, wie früher schon beschrieben ist, ausser der Behandlung mit Kalk und Kohlensäure, Zusatz von mancherlei anderen Stoffen, wie Gerbsäure, Magnesia, Fluorsiliciumverbindungen, Bariumhydroxyd, Bariumsulfid, Wasserstoffsuperoxyd etc. empfohlen, aber nicht allgemein angewandt; nach dem KUTHE-ANDERS-schen (535) Verfahren setzt man, indem man weniger Kalk als sonst anwendet, Kalkschlamm von einer früheren Operation zu, um besser filtrirende Säfte zu erlangen, auch die Anwendung elektrischer Ströme, von Soda und sogar von Kieselfluorwasserstoff, Kieselfluorblei etc. wird empfohlen u. s. w. Der Kalk wird häufig nicht zu Milch gelöscht, sondern trocken zu dem Rübensafte gegeben.

Die Knochenkohle wird jetzt, wenigstens in Deutschland, stets weniger zum Reinigen des Saftes angewandt. Bei den im Laufe der Zeit zuckerreicher und reiner gewordenen Rüben genügt die Reinigung besonders mittelst schwefliger Säure und guter Filtration, um die Gewinnung rasch und befriedigend krystallisirender Füllmassen zu bewirken.

Zur Verdampfung des filtrirten Dünnsaftes benutzt man jetzt vielfach sogen. Rieselapparate, d. h. Vacuumapparate, in denen der zu verdampfende Saft nicht in einer grossen Masse erhitzt wird, sondern in dünner Schicht durch mittelst Dampf von aussen erhitzte Röhren (536), oder über Röhren oder Gefässe von anderer Form, welche von innen erhitzt werden, läuft. Sobald die herunterlaufenden kleinen Mengen Saft auf diese Weise schnell concentrirt worden sind, verlassen sie den Apparat und sind somit weniger lange der Hitze ausgesetzt als früher. Der im Vacuumapparate (aus Kupfer oder neuerdings auch aus Eisen) (537) ganz oder beinahe zur »Füllmasse« concentrirte Dicksaft wird jetzt mehrfach nicht in die Krystallisirkästen, sondern in grosse heizbare, mit Röhren versehene Gefässe, die »Sudmaischen« gegeben, in denen bei bestimmter Tem-

peratur und gelinder Bewegung das Auskrystallisiren des Zuckers, welches im Vacuumapparate begonnen hat, sich fortsetzt. Am folgenden Tage kann dann der Zucker »geschleudert« werden.

Hierzu sind mehrere Arten »continuirlich wirkende« Centrifugen empfohlen worden, welche den durch die Centrifugalkraft von Syrup befreiten Zucker, ohne dass ein Anhalten nöthig ist, allmählich herausschaffen.

Um aus den Mutterlaugen der ersten und zweiten Krystallisation oder des »ersten und zweiten Produkts«, schneller den noch darin enthaltenen Zucker zu gewinnen, wendet man nach Bock »Krystallisation in Bewegung« an, d. h. man lässt durch einen besonderen Mechanismus den Syrup langsam durchrühren und erlangt damit, dass die Krystalle sich regelmässiger, schneller und schöner bilden, als wenn die Masse in Ruhe bleibt.

Die von Zucker befreiten Rübenschnitzel werden neuerdings vielfach nicht mehr in nur gepresstem Zustande verfüttert, sondern in besonderen Apparaten (von Büttner und Meyer, Mackensen, Petry und Heckmann u. A.) vorher getrocknet.

Beim Raffiniren wird jetzt von Soxhlet (538) Holzschleifmehl mit Kieselguhr zur Klärung der Zuckerlösungen empfohlen.

Ueber Melassebildung durch Salze sowie organische Substanzen hat Herzfeld (539) neue Daten gegeben. Hierdurch ist nachgewiesen, dass verschiedene in geringerer Menge der Zuckerlösung zugesetzte Substanzen die Löslichkeit des Zuckers vermindern und also »aussalzend« wirken. Werden diese Substanzen aber in grösserer Menge der Zuckerlösung zugesetzt, so erhöhen sie die Löslichkeit des Zuckers und wirken »melassebildend«, indem eine Mutterlauge mit mehr Zucker bleibt, als wenn kein Salz zugesetzt war. Z. B. wurden bei verschiedenem Zusatz von essigsaurem

Kali zur Zuckerlösung bei 30° C. Mutterlaugen (Melasse) erhalten, welche bestanden aus

	Wasser	Zucker	Essigs. Kali	Auf 100 Grm. des Wassers der Melasse kommen Zucker.
1.	30·04	64·33	5·63	214·10
2.	16·70	50·79	42·51	304·10
3.	13·95	45·22	40·86	324·80

Bei derselben Temperatur gewonnene Muttersyrupe von reinen Zuckerlösungen enthalten auf 100 Thle. Wasser gegen 219 Grm. Zucker, so dass mit wenig Salz Verminderung, bei viel Salz Vermehrung des in der Mutterlauge bleibenden Zuckers stattfindet. Untersucht sind (besonders in dünnerer Lösung) Chlornatrium, Chlorkalium sowie andere Kalium-, Natrium-, Calcium-, Magnesiumsalze etc., sowie Salzgemische mit organischen Salzen, wie sie in den Rübenmelassen vorkommen, Eiweiss, Dextrin, Dextran etc.

Raffinose wirkt nicht schlimmer als die Salze, sondern weniger schädlich als manche der Salze. Zu ähnlichen Resultaten ist hinsichtlich der Raffinose AULARD (540) gekommen.

Weiter hat NUGUES (541) diese Verhältnisse untersucht und gefunden, dass manche Salze, wie Chlorcalcium, essigsaures, milchsaures Calcium, schwefelsaures Kalium, Chlorkalium negative Melassebildner sind, indem sie den auskrystallisirenden Zucker vermehren, andere Salze wie salpetersaures Kalium, kohlensaures Kalium und Natrium, sowie Kalium- und Natriumhydroxyd sind dagegen z. Thl. starke Melassebildner, indem sie erheblich Zucker zu krystallisiren verhindern.

Eigenschaften des Rohrzuckers.

Ueber das Krystallisiren in grösseren oder kleineren Formen und bei Gegenwart von anderen Substanzen liegen ausgedehnte Beobachtungen von WULFF (542) vor, s. auch BOCK (543).

Rohrzucker löst sich in fester Form nicht in wasserfreiem Glycerin, während anhaftender Syrup oder Verunreinigungen sich im Glycerin lösen [KARCZ (544)]. (s. Bestimmung des Rohrzuckers).

Um das Krystallinischwerden von Bonbons etc. zu verzögern oder zu verhüten, setzt man wohl Glucose oder auch Dextrin (545) zu.

Wenn Raffinose auch häufig in »spitzen« Zuckerkrystallen sich findet und die »spitze« Krystallisation des Rohrzuckers veranlasst, so ist nach HERZFELD (546) und nach AULARD (547) doch nicht immer die Raffinose die Ursache der Bildung von »spitzen« Krystallen, indem die »spitzen« Krystalle auch in von Raffinose freien Syrupen sich bilden können, sobald durch Gegenwart von z. B. Kalksalzen eine gewisse Zähigkeit der Masse hervorgebracht wird.

Ueber die Löslichkeit des Zuckers in Wasser bei verschiedener Temperatur ist von HERZFELD (548) eine Tabelle erschienen, welche mit einer älteren von FLOURENS beinahe übereinstimmt, dagegen von anderen ziemlich bedeutend differirt. Es folgt hier ein Auszug.

100 Gewichtstheile bei t° gesättigter Lösung enthalten p Thle. Rohrzucker.

t°	p	t°	p
0°	64·18	55°	73·20
5	64·87	60	74·18
10	65·58	65	75·18
15	66·33	70	76·22
20	67·09	75	77·27
25	67·89	80	78·36
30	68·70	85	79·46
35	69·55	90	80·61
40	70·42	95	81·77
45	71·32	100	82·97
50	72·25		

Specifisches Gewicht der Lösungen.

Von SCHEIBLER (549) sind die specifischen Gewichte der Zuckerlösungen für alle Procentgehalte auf 15° C. umgerechnet worden und auf Wasser von 15° C. bezogen, es ist also eine Tabelle für BRIX'sche Grade bei 15° C.

Eine andere Tabelle SCHEIBLER's (550) ermöglicht die Reduction der bei anderen Temperaturen gewonnenen Saccharometerangaben auf 15° C. Auch DUPONT (551) hat die Saccharometergrade auf 15° C. bezogen. VIVIEN's in Frankreich viel gebrauchte Tabelle giebt die g-Zucker in 100 Cbcm. Flüssigkeit und die dazu gehörenden specifischen Gewichte für 15° C. an.

PERIER (552) giebt die Regel, dass man das auf 4 Decimale für 15° C. bestimmte specifische Gewicht durch 0·00388 dividiren soll, um den Gehalt an g-Rohrzucker in 100 Cbcm. zu erfahren; ist z. B. das spec. Gew. 1·1746, so ist der Gehalt $\frac{1 \cdot 1746}{0 \cdot 00388}$ = 45 Grm. in 100 Cbcm. Dies stimmt annähernd für geringere Gehalte, für höhere nicht.

Drehungsvermögen für das polarisirte Licht.

LANDOLT (553) berechnete aus den Beobachtungen von SCHMITZ und TOLLENS die Formel für $(\alpha)_D$ bei 20° C. $= 66 \cdot 67° - 0 \cdot 0095\, c$.

Hierin ist c der Gehalt in Gramm auf 100 Cbcm.; für 10 proc. Lösung ist $(\alpha)_D = 66 \cdot 575°$ (die Cubikcentimeter sind auf Wasser von 4° C. bezogen).

NASINI und VILLAVECCHIA (554) geben die Formel

$$(\alpha)_D = 66 \cdot 438 + 0 \cdot 010312\, p - 0 \cdot 00035449\, p^2$$

für Lösungen von 3 bis 65% Gehalt; hiernach ist für 10proc. Lösung $(\alpha)_D = 66 \cdot 51°$ (für 100 proc. Lösung wäre sie 63·924°). In sehr verdünnten Lösungen (0·3 bis 1%) steigt die Drehung erheblich [$(\alpha)_D = 68 \cdot 5°$ für $\frac{1}{3}$ proc. Lösung], und eine besondere Formel drückt dieses aus.

PRIBRAM (555) fand dagegen für sehr verdünnte Lösungen geringere Drehungen als für 10proc. Lösungen.

Temperaturerhöhung bringt eine geringe Verminderung hervor, nach ANDREWS (556) sinkt $(\alpha)_D$ für je 1° C. um 0·0114°.

Ueber den Einfluss von leicht löslichen Salzen, speciell den Chloriden der Alkalien und alkalischen Erden auf die

specifische Drehung des Rohrzuckers hat FARNSTEINER (557) eine grosse Untersuchung angestellt, nach welcher die Verminderung der specifischen Drehung eine recht bedeutende ist, sie wächst mit der Menge der vorhandenen Salze und mit der Concentration der letzteren, so dass, falls Wasser zugesetzt wird, der Einfluss der Salze weniger gross wird. Die Salze $MgCl_2$, $CaCl_2$, $SrCl_2$, $BaCl_2$ wirken absteigend in dieser Reihenfolge, so dass die Wirkung umgekehrt proportional dem Molekulargewicht ist. Aehnlich ist es mit NaCl und KCl. Beispielsweise gab eine Lösung von 1 Thl. Rohrzucker, 8·643 Thln. Wasser, 3·948 Thle. $MgCl_2$ $(\alpha)_D = 61{\cdot}47°$, also eine Depression von 5°. Siehe auch HERLES (558).

Zersetzungen des Rohrzuckers.

Ueber die Zersetzungen des Rohrzuckers in der Wärme, Caramelbildung etc. haben SABANEJEFF und ANTUSCHEWITZ (559), sowie CROSS, BEVAN und ISAACS (560) gearbeitet. Nach den letzteren entsteht sehr viel Aceton beim langen Erhitzen von Rohrzucker auf 150 bis 200°.

Caramel ist nach SABANEJEFF und ANTUSCHEWITZ kein Kohlenhydrat, sondern $C_{125}H_{188}O_{80}$ (kryoskopisch bestimmt). Bei seiner Bildung entweicht Kohlensäure.

Beim Destilliren mit mässig verdünnter Schwefelsäure giebt Rohrzucker nach MYLIUS (561) und nach STONE und TOLLENS (562) Furfurol, jedoch nur sehr wenig. Ebenso entsteht beim Destilliren mit Salzsäure sehr wenig Furfurol [GÜNTHER und TOLLENS (563)]. Nach DE CHALMOT (564) höchstens 0·2% des Zuckers.

Mit concentrirter Schwefelsäure und α-Naphtol geben Zuckerlösungen schöne rothe Färbungen, welche v. UDRANSKY dem vorübergehend entstehenden Furfurol zuschreibt (s. u. Reactionen).

Mit Resorcin und Salzsäure tritt die SELIWANOFF'sche Rothfärbung ein.

Bei gelinder Oxydation mit Chromsäure giebt Rohrzucker nach CROSS, BEVAN und BEADLE (565) Substanzen, welche mit Salzsäure beim Destilliren Furfurol

liefern, also wohl Pentosen, Glucuronsäure, vielleicht Glycosen oder dergl.

Bei langem Erhitzen mit Kalkmilch auf 100° bildet Rohrzucker etwas Milchsäure [Beythien, Parcus und Tollens (566)], hierbei entsteht keine Raffinose.

Bei trockener Destillation von Rohrzucker mit 3 Thln. Kalk erhielten Fischer und Laycock (567) neben Gasen, Wasser und viel Aceton eine ölige Flüssigkeit, aus welcher statt des nach Fischer und Laycock nicht existirenden Metacetones Propylaldehyd, Dimethylfurfuran, Kohlenwasserstoffe etc. isolirt wurden.

Maumené (568) hält die Bildung eines nicht drehenden Zuckers, der Inactose, beim Erhitzen von Rohrzucker mit neutralem salpetersaurem Silber aufrecht. Man muss zugleich sehr wenig (1 bis 2 %) Natron hinzusetzen.

Concentrirte Rohrzuckerlösungen zersetzen sich beim Kochen allmählich. v. Lippmann hat die im Grossen hierdurch entstehenden Verluste beleuchtet, und Wohl hat gefunden, dass der zuerst entstehende Invertzucker sich seinerseits weiter zersetzt, indem sowohl die Linksdrehung als auch die Reductionskraft sich allmählich vermindern (Reversion).

Verdünnte, etwas alkalische Substanzen enthaltende Zuckerlösungen zersetzen sich beim Eindampfen um so mehr, je höher die Temperatur ist. Es ist dieses Zerstörtwerden von Zucker beim Concentriren des Rübensaftes zu beachten. Herzfeld (570) hat es genau studirt.

Concentrirte Rohrzuckerlösungen werden beim Erhitzen auf 120° nach Eckleben (569) langsam invertirt, etwas schneller bei Gegenwart von Kohlensäure, viel schneller bei Gegenwart von wenig Essigsäure.

Ist Glycerin gegenwärtig, so wird nach Donath (571) diese Inversion beschleunigt, nach Bordt (572) dagegen verlangsamt.

Unter noch nicht näher bekannten Umständen können aus Rohrzucker nach von Lippmann (572a)

neben Huminsubstanz, Mellithsäure und Pyromellithsäure hervorgehen.

Ueber die Wirkung von übermangansaurem Kali auf Zucker hat MAUMENÉ (572b) neue Mittheilungen gebracht.

Hinsichtlich der Inversion mit Säuren sind besonders die ausgedehnten Untersuchungen von GUBBE (575) anzuführen, welche den Einfluss verschieden grosser Mengen der zur Inversion angewandten Salzsäure auf die entstehenden Produkte ausüben. Es ist gut, bei der Inversion nicht zu viel Salzsäure anzuwenden und die Temperatur wenig über 68° C. steigen zu lassen (s. HERZFELD und die Ausführungsbestimmungen zum Zuckergesetz). WOHL (576) fand, dass bei 100° schon äusserst geringe Mengen (0·1 %) Salzsäure die Inversion von Rohrzuckerlösungen hervorbringen können [s. a. OST (577)].

Nach BISHOP (578) genügt 0·5 Grm. Salzsäure in einer Lösung von 8 Grm. Rohrzucker zu 50 Cbcm., um völlige Inversion hervorzubringen. Etwa gegenwärtiges Dextrin wird nicht angegriffen.

Bei 100° wirken auch sehr schwache Säuren schneller invertirend, z. B. $\frac{1}{100}$ normale Bernsteinsäure bei 100° 4000mal schneller als bei 25° [TREVOR (577 a) resp. BRÄUTIGAM und HAUER (577 b)], KABLUKOFF und ZACCONI (573) haben ähnlich wie früher OSTWALD die Kraft verschiedener Säuren, den Rohrzucker zu invertiren, verglichen, und zwar in wässriger und auch in wässrig-alkoholischer Lösung. Sie finden ebenfalls, dass Salzsäure am schnellsten (Constante 100), Schwefelsäure langsam (54·8) wirkt, Monochloressigsäure wirkt schnell, Trichloressigsäure recht langsam. Ist Alkohol gegenwärtig, so sind die Verhältnisse etwas anders.

Siehe über die Wirkung von Fluorwasserstoff und Fluoriden auf Zuckersyrup HERZFELD und PAETOW (579), über Wirkung von Eisenoxyd SCHACHTRUPP und SPUNT (580).

Melasse oder Zuckersäfte, welche Salze von schwachen organischen Säuren enthalten, können mit soviel schwefliger Säure oder Phosphorsäure, dass Lackmus Säure anzeigt, versetzt und einige Zeit erhitzt werden, ohne dass erhebliche Inversion stattfindet [Prinsen Geerligs (574)].

Zuckerlösungen lösen etwas oxalsauren Kalk, 5proc. Lösungen 0·024% Calciumoxalat [Wehmer (581)].

Zuckerlösungen sollen Fett leicht emulgiren [Pecht (582)].

Thonerde- und Chromoxydhydrat lösen sich selbst bei Gegenwart von etwas Kali kaum in Zuckerlösungen (583).

Auf den Umstand, dass Rohrzucker nicht nur im allgemeinen ein gutes Nährmittel, sondern auch ein recht schnell die Kräfte hebender Stoff ist, hat Zuntz (584) hingewiesen, s. a. Harley (585) und Oliver (586).

Rohrzucker kann auch zur Fütterung der zu mästenden Thiere dienen [s. auch Lawes, Märcker, Henneberg, v. Werther (586a), F. Lehmann (586b).

Gährung des Rohrzuckers.

Aus den Gährungsprodukten des Rohrzuckers haben Henninger und Sanson (588) etwas Isobutylenglycol abgeschieden.

Mit dem *Bacillus acidi laevolactici* liefern mit Nährsalz versehene Rohrzuckerlösungen nach Schardinger (589) optisch aktive Linksmilchsäure.

Bei der Gährung des Zuckerrohrsaftes mit einer besonderen Hefe entsteht nach Marcano (590) u. a. etwas Methylalkol.

Dass bei der schleimigen Gährung des Rohrzuckers durch Leuconostoc stets Milchsäure als ein Hauptprodukt entsteht, haben Liesenberg und Zopf (591) nachgewiesen.

Inversion des Rohrzuckers durch Fermente.

Nach bisheriger Annahme wird Rohrzucker nicht nur durch Hefe selbst, sondern auch durch mit Hefe digerirtes und dann filtrirtes Wasser, d. h. durch Hefewasser, welches das in der Hefe vorhandene, in Wasser

lösliche Ferment, das Invertin, enthält, invertirt; dies stellt O'SULLIVAN (587) in Abrede; nach ihm bewirkt Hefewasser keine Inversion, wenn die Hefe gesund und das Hefewasser mit Hilfe von Papierbrei klar filtrirt ist, denn gesunde Hefe giebt nach O'SULLIVAN kein Invertin (Invertose) an Wasser ab.

Ueber die Geschwindigkeit, mit welcher wechselnde Mengen Invertin Rohrzucker bei verschiedenen Temperaturen invertiren, hat TAMMANN (592) gearbeitet und Curven aufgestellt, welche zeigen, dass, je mehr Invertin vorhanden, desto grösser die Schnelligkeit ist. Nach TAMMANN wandelt auch Diastase langsam den Rohrzucker um.

Derartige Fermentspaltungen sind meist unvollkommen, und besonders die Spaltungsprodukte wirken, sobald sie ein gewisses Maass erreichen, hemmend.

Durch *Saccharomyces Marxianus* wird nach E. FISCHER und LINDNER (587 a) Rohrzucker invertirt und vergohren, aber nicht durch *Saccharomyces octosporus.*

Verbindungen des Rohrzuckers.

Saccharate.

Um die Frage, ob die Saccharate Additionsprodukte von Zucker und den Basen oder aber salzartige Verbindungen sind, in welchen Wasserstoff des Zuckers durch Metall ersetzt ist, zu entscheiden, hat STROMEYER (593) verschiedene Saccharate wiederhergestellt und gefunden, dass die Zusammensetzung der bei 100 bis 110° getrockneten Saccharate der alkalischen Basen derjenigen von Additionsprodukten entspricht, und dass Formeln wie $C_{12}H_{20}O_{11} \cdot Ba + H_2O$ dadurch ausgeschlossen sind, dass bei 150° und mehr kaum Wasser entweicht. Das Bleisaccharat ist anders zusammengesetzt.

Monobarytsaccharat, $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot BaO$. 30 Grm. Zucker in 450 Grm. Wasser und 20 Grm. Barythydrat in 100 Grm. Wasser setzen nach dem Aufkochen und Abkühlen das Saccharat in Krystallen ab, welche sich ziemlich leicht in Wasser, nicht in Alkohol lösen.

Nach ZSCHEYE und MANN (594) erhält man Barytsaccharat auch durch Zusatz von Chlorbarium und Alkali zu Zuckerlösungen.

Monokalksaccharat, $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot CaO$. In einer Lösung von 45 Grm. Rohrzucker in 470 Grm. Wasser löst man unter Schütteln 4·9 Grm. Kalkpulver, filtrirt und fällt mit Alkohol. Weisses Pulver, in Wasser löslich [s. a. PETIT (595)]. Ist mehr Kalk vorhanden, so erhält man SOUBEYRAN'S Saccharat mit 3CaO auf $2C_{12}H_{22}O_{11}$.

Trikalksaccharat, $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 3CaO$, entsteht beim Kochen.

Dibleisaccharat, $C_{12}H_{18}O_{11} \cdot Pb_2$. Es entsteht beim Kochen von Monokalksaccharatlösung mit Bleizuckerlösung oder auch durch Fällen der gemischten Lösungen mit Alkohol. Schweres, krystallinisches, in Wasser nicht, wohl aber in Säuren lösliches Pulver.

Ist mehr Kalk gegenwärtig, so entstehen basischere Produkte. Aus gemengten Lösungen von Bleiacetat und Zucker fällt Ammoniak Saccharate wechselnder Zusammensetzung.

Rohrzuckerlösungen lösen bekanntlich ziemlich viel Kalk (150 Cbcm. 10proc. Lösung lösen mehr als 1 Grm. CaO), jedoch nach STONE (596) nur sehr geringe Mengen Magnesia.

Bleiessig fällt zwar reine alkoholische Lösungen von Rohrzucker nicht, bewirkt aber, wenn in der Lösung Salze oder Substanzen sind, welche mit Bleiessig Niederschlag geben, bemerkbare Polarisationsverminderung, so dass unter diesen Umständen ein Saccharat entstehen wird [CLAASSEN (597)].

Zur Herstellung von Eisenoxydsaccharaten ohne Gehalt an Alkali haben ATHENSTÄDT (598) und EVERS (599) Vorschriften gegeben. Das Saccharat ist in zuckerhaltigem Wasser löslich.

Verbindungen mit anderen Stoffen.

Rohrzuckerhexabenzoat, $C_{12}H_{16}O_5(C_7H_5O_2)_6$, erhielt SKRAUP (600) nach der BAUMANN-SCHOTTEN'schen Methode mit Benzoylchlorid und 10proc. Natronlauge. Krystallinisch. Schmp. 109°.

Heptabenzoat, $C_{12}H_{15}O_4(C_7H_5O_2)_7$, erhielt PANORMOW (601) unter Anwendung von 20 proc. Natronlauge. Schmp. 89°, s. über Benzoate auch KUENY (602).

Rohrzucker bildet nach SCHIFF (603) lose Verbindungen mit verschiedenen Aldehyden, mit Aceton und Campher, dagegen nicht mit Chloralhydrat, Pyrotraubensäure, Calciumglyoxylat.

Man löst den Rohrzucker in schwach verdünnter Essigsäure und verfährt wie bei Herstellung der analogen Verbindungen der Glucose (s. d.)

Weisse, amorphe Verbindungen, welche durch Wasser zerlegt werden. Sie enthalten gleiche Moleküle von Rohrzucker und dem anderen Stoffe, z. B.

Oenantholrohrzucker, $C_7H_{14}O$, $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Campherrohrzucker, $C_{10}H_{16}O$, $C_{12}H_{22}O_{11}$. Dies Campherderivat riecht, über Schwefelsäure getrocknet, nicht nach Campher.

Reactionen des Rohrzuckers.

SCHWARTZKOPF (604) lässt auf Platinschälchen die auf Zucker zu prüfenden Wässer der Zuckerfabriken verdampfen und den Rückstand höher erhitzen, so dass er caramelisirt wird, und man einen je nach der Quantität des vorhandenen Zuckers mehr oder weniger deutlichen braunen Ring beobachtet.

Auch die von MOLISCH empfohlene α-Naphtolreaction kann man hierzu benutzen, und nach M. MÜLLER und OHLMER (605) geben 2 Cbcm. des Wassers, 5 Tropfen einer 20 proc. alkoholischen Lösung von α-Naphtol, 10 Cbcm. reine salpetersäurefreie Schwefelsäure eine um so mehr rothe Lösung, je mehr Zucker vorhanden ist. Bei 1 Grm. Zucker in 500 Litern Wasser liegt die untere Grenze (1:500000).

Auch Campher und Menthol geben bei Gegenwart von Schwefelsäure mit Rohrzucker röthliche Reactionen [LINDO (606)].

Die Probe mit Campher ist nach NEITZEL (607) derjenigen mit α-Naphtol vorzuziehen, weil sie, obgleich etwas weniger empfindlich, durch die Gegenwart von

Nitraten nicht gestört wird. NEITZEL benutzt die Farbenreactionen auch zur quantitativen Bestimmung.

Wenn man concentrirte Lösungen von Rohrzucker mit Kupfersulfat erhitzt, scheidet sich nach MONNET (608) metallisches Kupfer in Kryställchen aus, wendet man alkalische Kupferlösung an, so fällt amorphes Kupfer.

Ueber die Frage, ob die Pectinsubstanzen der Zuckerrüben bei der Zuckerbestimmung, sowie bei der Verarbeitung der Rüben auf Zucker schädlich wirken, ist viel gearbeitet worden. Man kann aus den Arbeiten von PELLET, WEISBERG, HERZFELD, WINTER u. A., schliessen, dass die Pectinstoffe bei der Zuckerbestimmung durch den in genügender Menge zugesetzten Bleiessig entfernt werden, so dass sie nicht mehr das polarisirte Licht drehen, und, da sie nach BATTUT und nach WEISBERG auch durch Kalk und Kohlensäure soweit entfernt werden, dass sie nicht mehr bemerkbar drehen, so werden auch bei der Verarbeitung der Rüben auf Zucker die Pectinsubstanzen zum grossen Theil in den Kalkschlamm gehen. Ob dies immer vollständig der Fall ist, möchte fraglich sein.

Quantitative Bestimmung des Rohrzuckers.

a) Durch Polarisation.

α) Direkte Polarisation.

NASINI und VILLAVECCHIA (554) haben das Normalgewicht (die auf 100 Cbcm. Flüssigkeit von 17·5° C. anzuwendende Menge Zucker, welche, wenn der Zucker rein ist, 100 Skalengrade geben muss) für die deutschen Quarzkeilpolarisationsapparate (SCHEIBLER-SOLEIL's Farbenapparat, SCHMIDT-HÄNSCH's Halbschattenapparat) zu 26·048 Grm. völlig richtig gefunden, dasjenige der französischen Quarzkeilapparate ist 16·318 Grm., wenn es 1 Millim. Quarz entsprechen soli, also höher als das jetzt vorgeschriebene von 16·19 Grm.

Nach LANDOLT (610) ist das Normalgewicht an Rohrzucker, wenn man Kölbchen anwendet, welche nicht bei 17·5° C., sondern bei 4° C. 100 Grm. Wasser fassen,

welche also etwas kleiner sind als die jetzt gebräuchlichen, 25·999 Grm. oder rund 26 Grm.

Die näheren Bedingungen zur richtigen Ausführung der Operationen findet man vereinigt in den Ausführungen (611) zum deutschen Zuckergesetz vom 31. Mai 1891.

Beim Entfärben von Zuckerlösungen zu optisch-analytischen Zwecken ist von Werth, zu wissen, dass, wie ursprünglich SCHEIBLER fand, Rohrzucker von Knochenkohle nicht unbedeutend absorbirt wird. Dies geschieht jedoch nur (oder besonders) in neutraler Lösung, ist Essigsäure gegenwärtig, so ist die Absorption sehr gering [BAUER (612)], doch muss man sich hier vor Inversion hüten. Blutkohle absorbirt mehr Zucker als Knochenkohle (613).

Sind die Lösungen nicht ganz klar, so setzt man vor dem Auffüllen etwas in Wasser aufgeschwemmtes Thonerdehydrat zu, welches die feinsten trübenden Theile beim Filtriren zurückhält.

β) Inversionspolarisation.

Wenn in dem zu untersuchenden Zucker ausser Rohrzucker keine anderen drehenden Substanzen sind, giebt die direkte Polarisation richtig den Zuckergehalt an, sind aber Invertzucker oder andere drehende Substanzen vorhanden, so muss man den Zucker mit Salzsäure invertiren, wodurch die Rechtsdrehung des Rohrzuckers in Links umschlägt, und demzufolge entweder Linksdrehung oder doch grosse Polarisationsverminderung eintritt, und aus der letzteren oder der Summe der ursprünglichen Rechtsgrade und der nach der Inversion entstandenen Linksgrade (S.) findet man dann den Gehalt an Rohrzucker.

Es kommt sehr darauf an, die Operationen der Inversion der Zuckerlösungen mit Salzsäure und der Polarisation der Inversionsprodukte richtig auszuführen.

Für die von REICHARDT und BITTMANN sowie von CREYDT benutzten Inversionsbedingungen ist von LANDOLT

und Rathgen (614) die Linksdrehung, welche auf je 100° ursprünglicher Rechtsdrehung sich ergiebt, bei 20° zu — 32·4° gefunden, Herzfeld (615) hat für die unten folgende genau innezuhaltende Arbeitsweise der »Ausführungsbestimmungen« sie zu — 32·66° festgestellt, und Andere fanden wieder andere Zahlen, so Wolff (616) — 32·54°, Herles (617) — 31·77°, Gubbe (618) fast — 32° etc. Es hängt diese Zahl von der angewandten Menge Salzsäure ab, denn es findet bei Anwendung grösserer Mengen Salzsäure zugleich mit der Inversion leicht eine geringe Zersetzung der Lävulose statt, welche sich schon vor bemerkbarer Gelbfärbung durch Verringerung der Linksdrehung äussert, und ferner hat schon die Gegenwart von Salzsäure Einfluss auf die specifische Drehung (Gubbe).

Es wird das halbe deutsche Normalgewicht (13·024 Grm.) Zucker abgewogen und in 75 Cbcm. Wasser im 100 Cbcm.-Kolben gelöst. Man setzt unter Umschütteln 5 Cbcm. Salzsäure von 38 $\frac{0}{0}$ Gehalt (1·188 spec. Gew.) zu, wärmt möglichst schnell in einem etwas über 70° C. warmem Wasserbade auf 67 bis 70° an, wozu etwa 2 bis 3 Minuten erforderlich sind, und nun wird die Temperatur unter Umschwenken des Kolbens 5 Minuten lang auf 67 bis 70° und zwar möglichst auf 69° gehalten. Die Temperatur wird an einem im Kolben befindlichen Thermometer abgelesen. Dann kühlt man rasch ab, füllt zu 100 Cbcm. auf und polarisirt im Glasrohr mit Wassermantel möglichst genau bei 20° C.

Wenn S die Summe der Rechtsgrade vor der Inversion (diese waren mit einer Lösung von 26·048 Grm. Zucker in 100 Cbcm. gefunden) und der (weil nur das halbe Normalgewicht Zucker in der Inversionsbestimmung angewandt war) verdoppelten Linksgrade nach der Inversion, und t die Temperatur der Flüssigkeit sind, so erhält man die Zuckerprocente nach

$$Z = \frac{100\,S}{142{\cdot}66 - \frac{1}{2}t} \text{ oder bei } 20° = \frac{100\,S}{132{\cdot}66}$$ [s. Herzfeld (619)].

Inversion des Rohrzuckers mit Oxalsäure statt mit Salzsäure giebt nach Herzfeld und Krone (620) kein praktisch brauchbares Resultat.

Wenn neben Rohrzucker Raffinose (s. d.) vorhanden ist, muss man andere Formeln anwenden, denn die Raffinose ändert bei der Inversion ihr Drehungsvermögen, indem letzteres von — 104° auf + 53° sinkt, und je 100° ursprüngliche Rechtsdrehung der Raffinose sind nach der Inversion 51·24°.

Man findet Zucker und Raffinose, wenn man die von HERZFELD (621) gegebenen Anweisungen befolgt. Die HERZFELD'schen Formeln sind aus den ursprünglich von CREYDT (622) gefundenen durch geringe Modifikationen hervorgegangen. Die folgenden Anweisungen finden sich in den Ausführungsbestimmungen des deutschen Zuckergesetzes (611).

Man ermittelt die direkte Polarisation des betreffenden Zuckers (P.) und diejenige nach der Verdünnung und Inversion, berechnet diese zweite Polarisation auf die ursprüngliche Concentration und hat dann I.

[P — I ist die Polarisationsverminderung (wenn I negativ oder links ist, muss man natürlich P und I addiren).] Man rechnet dann:

$$Z \text{ (Zucker)} = \frac{0{\cdot}5124\,P - I}{0{\cdot}839}$$

$$R \text{ (wasserfreie Raffinose)} = \frac{P - Z}{1{\cdot}852}.$$

Umrechnungen dieser Formeln gab GERARD (623).

Aehnliche Erscheinungen wie durch Raffinose können beim Polarisiren des Zuckers auch durch andere unbestimmte Zersetzungsprodukte des Zuckers hervorgebracht werden, so dass geringe, auf obige Weise für Raffinose gefundene Zahlen nicht als sicher anzusehen sind [HERZFELD (624)].

Ueber die Bestimmung von Rohrzucker, Invertzucker und Raffinose neben einander mittelst der Kupfermethode s. PREUSS und HERZFELD (625).

Ueber Bestimmung von Rohrzucker in Liqueur, Chokolade, Bonbons etc. s. RATHGEN (626), BISHOP

(627) u. A., ferner die Ausführungen zum deutschen Zuckergesetz und das Verfahren von Wiley (628).

Lindet (629) führt die Inversion von Zucker- und auch Raffinoselösungen mit Salzsäure und Zinkstaub aus und erhält nach seinen Angaben richtige Resultate.

O'Sullivan und Tompson (630) invertiren mit Hefe.

Zur Ermittelung der voraussichtlich aus Rohzucker zu gewinnenden Menge an krystallisirtem reinen Zucker, d. h. des Rendements oder des Raffinationswerthes zieht man im Handel meistens von dem durch Polarisation ermittelten Procentgehalt an Zucker den mit 5 multiplicirten Aschenprocentgehalt und den mit 2 multiplicirten Invertzuckergehalt ab (630a). [Siehe auch Wichelhaus (630d)].

Scheibler hat vor längerer Zeit ein Verfahren zur Ermittelung des Gehaltes an krystallisirtem reinen Zucker gegeben, welches darauf beruht, dass eine mit Essigsäure versetzte gesättigte alkoholische Zuckerlösung beim Digeriren mit dem fraglichen Rohzucker keinen Zucker, wohl aber die Beimengungen löst. Man wäscht also den Zucker mit der genannten Lösung, dann mit mit Zucker gesättigtem Alkohol-Aether aus und polarisirt den Rückstand (630a).

Zu demselben Zweck der Ermittelung des Gehaltes von Rohzucker und ähnlichen Produkten an reinem, krystallisirtem Zucker hat Karcz (630b) eine Methode angegeben, welche sich darauf gründet, dass reines, wasserfreies Glycerin wohl die syrupförmigen Beimengungen des Zuckers, aber nicht den krystallisirten Zucker selbst lösen soll; man digerirt den Rohzucker mit Glycerin, saugt letzteres ab und polarisirt dasselbe nach dem Vermischen mit Wasser in gewissem Verhältnisse. Strohmer und Stift (630c) haben die Methode geprüft und nicht günstig beurtheilt, indem nach ihnen das Glycerin, auch wenn es (was schwierig zu erreichen ist) wirklich wasserfrei ist, etwas Zucker

löst, andererseits aber auch durch »Aussalzung« den krystallisirten Zucker vermehren kann. Gelegentlich können sich beide Fehlerquellen compensiren, doch bleibt die Sache unsicher.

b) Durch FEHLING'sche Lösung nach der Inversion.

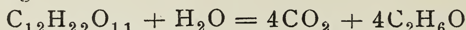
Von ALLIHN, LEHMANN, PREUSS, GERKEN, HERZFELD sind neue Angaben gebracht worden. Es möge hier ein Auszug der Tabelle von HERZFELD, PREUSS und GERKEN (631) folgen. Man benutzt die durch Versetzen der Lösung von 13·024 Grm. Zucker in 75 Cbcm. Wasser mit 5 Cbcm. Salzsäure von 38% HCl, Invertiren bei 69 °C. und Auffüllen auf 100 Cbcm. gewonnene Lösung, verdünnt 50 Cbcm. derselben zu 1 Liter, neutralisirt 25 Cbcm. dieser Lösung mit 25 Cbcm. einer Lösung von 1·7 Grm. Natriumcarbonat im Liter und kocht mit 50 Cbcm. SOXHLET'scher FEHLING'scher Lösung 3 Minuten lang. Dann verdünnt man mit dem gleichen Volum Wasser, filtrirt das Kupferoxydul im Asbestrohr ab, wäscht mit Wasser, Alkohol und Aether, reducirt in Wasserstoff und wägt.

Rohrzucker Milligrm.	Kupfer Milligrm.	Rohrzucker Milligrm.	Kupfer Milligrm.	Rohrzucker Milligrm.	Kupfer Milligrm.
40	79	85	168·6	130	252·9
45	89·2	90	178·2	135	261·9
50	99·3	95	187·8	140	270·9
55	109·4	100	197·3	145	279·9
60	119·5	105	206·7	150	288·8
65	129·4	110	216·1	155	297·5
70	139·3	115	225·3	160	306·1
75	149·1	120	234·6	165	314·7
80	158·9	125	243·9	170	323·3

c) Durch Gährung.

Diese recht alte, vielfach benutzte und empfohlene Methode beruht auf der Ueberführung des Zuckers in

Alkohol und Kohlensäure durch zugesetzte Hefe und Bestimmung eines oder des anderen dieser Produkte. Meist sind die Resultate nur annähernd gewesen, weil die Wirkung der Hefe auf den Zucker nicht ganz nach der Gleichung



$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 4CO_2 + 4C_2H_6O$$

vor sich geht, indem sich stets kleine Quantitäten anderer Produkte bilden (ca. 6% des Zuckers nach PASTEUR, u. a. Bernsteinsäure und Glycerin) und besonders, weil die Wirkung der Hefe je nach ihrer Varietät, ihrer Natur (ob frisch oder älter), ihrer Ernährung, der Temperatur stets verschieden sein kann. Ueber die Ernährung der Hefe s. TOLLENS und STONE (632).

JODLBAUER (633) hat neuerdings versucht, diese Methode durch genaue Präcisirung der Bedingungen zu einer vertrauenswerthen zu machen. Er empfiehlt, frische Hefe auf Gyps abtrocknen zu lassen, der Zuckerlösung soviel dieser Hefe zuzusetzen, dass letztere höchstens die Hälfte des Zuckers beträgt, die Gährung bei 34° vorgehen zu lassen und die Kohlensäure zu bestimmen. Durch die Apparate wird Wasserstoff während der Gährung geleitet. Rohrzucker liefert nach JODLBAUER 49·04% Kohlensäure.

Bestimmung des Zuckers der Zuckerrüben.

Die früher allgemein gebrauchte »Saftpolarisation«, wobei 100 Cbcm. Rübenpresssaft mit 10 Cbcm. Bleiessig gemengt werden und das Filtrat polarisirt wird, ist jetzt vielfach durch andere Methoden (s. u.) ersetzt worden, und es möge nur bemerkt werden, dass, falls man bei der Saftpolarisation Filtrate erhält, welche sich färben und trüben, nach FROLDA (634) ein Zusatz von 2 Tropfen Ammoniak und Filtriren völlige Klärung bewirkt.

Der in den Rüben enthaltene Zucker wird jetzt meistens durch Extraction oder Digestion (s. u.) abgewogener Mengen der zerkleinerten Rüben mit Alkohol oder Wasser und Polarisation der Auszüge ausgeführt.

Zum Zweck der Rübenanalyse zerreibt man entweder die ganze Rübe zu Brei, oder man reibt segmentartige Theile aus der Rübe heraus, oder aber man sticht cylindrische Proben aus dem dickeren Theile der Rübe heraus, zerkleinert und analysirt diese. Dies Herausnehmen cylindrischer Proben wird auch durch Reiben von Keil und Dolle und anderen mit dem Zerkleinern verbunden, indem feilenartig rauh beschaffene Bohrspitzen die Rüben durchdringen. Der so erhaltene Brei hält im allgemeinen etwas mehr (0·3 bis 0·4%) Zucker als der Durchschnitt der ganzen Rübe, weil nach den Untersuchungen von Marek, Briem u. A. der mittlere Theil der Rüben etwas reicher ist als die oberen und unteren Theile [s. a. (635, 636)].

Die Extraction des Rübenbreis wird mit besonderen, zuerst von Scheibler angegebenen, von Sickel u. A. modificirten Rückfluss-Apparaten ausgeführt, bei der Digestion wird der Brei in Kölbchen bestimmter Grösse mit Alkohol oder Wasser übergossen und erwärmt oder auch (falls der Brei mittelst besonderer Reibevorrichtungen von genügender Feinheit erhalten worden ist), nicht erwärmt, wobei man früher oder später Bleiessig in genügender Menge zusetzt.

Man unterscheidet so die

kalte / heisse } Alkoholpolarisation,

kalte / heisse } Wasserpolarisation.

Die Filtrate werden dann polarisirt. Man sehe über diese verschiedenen Methoden die Bücher von Frühling und Schulz, sowie von Sidersky über die Zuckeranalyse, sowie die zahlreichen Abhandlungen von Degener, Pellet, Stammer, Claassen u. A.

Nach dem Ergebniss der sehr zahlreichen vergleichenden Untersuchungen von Petermann und Anderen geben diese Methoden gleiche Resultate, doch haben auch noch

neuerdings einige Chemiker, z. B. CLAASSEN (637) und KROEKER (638) bei der Alkoholextraction geringere Zahlen als bei der wässrigen Extraction erhalten.

B. **Milchzucker,** $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$ (Handb. I, pag. 144).

Im Milchzucker sind bekanntlich die Gruppen der Glucose und der Galactose vereinigt; von den Aldehydgruppen dieser Glycosen ist nach E. FISCHER (639) diejenige der Glucose (Dextrose) noch vorhanden, diejenige der Galactose ist dagegen mit 2 Hydroxylen der Glucose unter Verlust von Wasser nach Art des Acetals zusammengetreten, so dass sie keine reducirende Wirkung mehr äussern kann, oder aber es ist bei Aethylenoxyd-Lagerung der Galactose ein Hydroxyl der letzteren mit dem reducirenden Hydroxyle der Glucose unter Wasserbildung zusammengetreten (640). (Man sollte denken, dass hiernach der Milchzucker die halbe Reductionskraft der Glucose besitze; da er ca. $\frac{2}{3}$ so stark wie Glucose reducirt, muss sich während des Kochens mit FEHLING'scher Lösung obige Bindung theilweise lösen oder aber ein sonstiger complicirender Vorgang stattfinden. TOLLENS.)

Der Zucker der Milch der ägyptischen Gamoose soll nach PAPPEL und RICHMOND (641) verschieden von dem gewöhnlichen Milchzucker sein, und es ist für denselben der Name Tewfikose vorgeschlagen (s. d.) (?). Vor etwaiger Bestätigung ist dies nicht als sicher anzunehmen, um so mehr als DENIGÈS (642) neuerdings die Zucker aus der Milch des Menschen und von sechs verschiedenen Thieren völlig identisch und von den Eigenschaften des Milchzuckers nicht verschieden gefunden hat.

Neben dem Milchzucker sind nach DENIGÈS andere drehende Substanzen im Serum aus verschiedenen Milcharten.

Aus welchen Substanzen der Milchzucker der Milch entsteht, und ob die Galactosegruppe des Milchzuckers aus der Nahrung stammt, ist ungewiss, doch hat MUNTZ (643) darauf hingewiesen, dass in dem täglichen Futter der Kühe, z. B. im Luzerneheu, reichlich so viel Galactose lieferndes (Galactan etc.) Kohlenhydrat vorhanden ist, wie nöthig ist, um den in der täglichen Milch enthaltenen Milchzucker zu liefern.

Möglicherweise wandelt sich auch im Organismus die Glucosegruppe der in der Nahrung enthaltenen Stärke, oder die im Blute kreisende Glucose in Galactose um [C. VOIT (644), CREMER (645)].

Milchzucker löst nach LOBRY DE BRUYN und FRANCHIMONT (646) sich in ammoniakalischem Methylalkohol und bildet eine krystallisirte stickstoffhaltige Verbindung.

Milchzucker wird bekanntlich schwer invertirt, und Citronensäure ist nach JONES (647) ohne Wirkung. Um Milchzucker zu analytischen Zwecken zu hydrolysiren, kocht OST (641) 1 Thl. Milchzucker mit 80 bis 90 Thln. 0·6proc. Salzsäure 5 bis 8 Stunden im Wasserbade (s. a. Galactose).

Milchzucker wird durch Emulsin nach FISCHER (649) in Dextrose und Galactose zerlegt.

Mit Chromsäure liefert Milchzucker nach CROSS, BEVAN und BEADLE (650) Substanzen, welche beim Destilliren mit Salzsäure Furfurol geben.

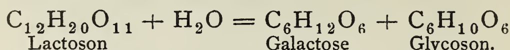
Mit Brom liefert Milchzucker die Lactobionsäure, $C_{12}H_{22}O_{12}$ [E. FISCHER und J. MEYER (651)], mit Cyanwasserstoff und nachher Baryt die Lactose-Carbonsäure, $C_{13}H_{24}O_{13}$ [E. FISCHER und REINBRECHT (652)].

Mit Mercaptan verbindet (653) sich Milchzucker bei Gegenwart von Salzsäure zu einem Mercaptal.

Mit Phenylhydrazin liefert Milchzucker bekanntlich das Phenyllactosazon, $C_{12}H_{20}O_9(N_2HC_6H_5)_2$; wird dies mit concentrirter Salzsäure verrieben, so entsteht nach FISCHER (639) neben salzsaurem Phenylhydrazin das Lactoson. Die dasselbe enthaltende Flüssig-

keit giebt mit essigsaurem Phenylhydrazin in der Kälte oder bei gelindem Erwärmen das Osazon wieder.

Das Lactoson hydrolysirt sich beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure zu Galactose und Glucoson



$$\underset{\text{Lactoson}}{C_{12}H_{20}O_{11}} + H_2O = \underset{\text{Galactose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Glycoson.}}{C_6H_{10}O_6}$$

Folglich giebt die hydrolysirte Flüssigkeit mit essigsaurem Phenylhydrazin in der Kälte Glycosazon und in der Wärme Galactosazon.

Milchzucker-Octacetat, $C_{12}H_{14}O_3 \cdot (C_2H_3O_2)_8$. SCHMÖGER (654) erhielt dies von HERZFELD hergestellte Produkt mit Leichtigkeit, als er das Gemenge von Milchzucker mit Acetanhydrid und Natriumacetat bis zur eintretenden Reaction und nicht weiter erhitzte, dann in Wasser goss und die zähe Masse mit Alkohol übergoss, worauf sie krystallinisch wurde und sich aus heissem Alkohol, oder noch besser aus einem Gemenge von Alkohol und Chloroform umkrystallisiren liess. Schmp. etwa 85°, wenn aus Alkohol, 95 bis 100°, wenn aus Alkohol und Chloroform krystallisirt.

Dreht schwach links, $(\alpha)_D = -3{\cdot}5°$; Mehr- oder Wenigerdrehung nicht vorhanden.

Mit Acetanhydrid allein (SCHÜTZENBERGER) erhielt SCHMÖGER amorphe Produkte annähernd gleicher Zusammensetzung, aus welchen nur sehr schwierig wenig krystallisirtes Octacetat zu gewinnen war. (Vielleicht ist in diesen ein isomeres Octacetat zu suchen, s. Glucose-Pentacetat. TOLLENS).

Milchzucker-Hexabenzoat, $C_{12}H_{16}O_5(C_7H_5O_2)_6$, entsteht nach SKRAUP (655) aus Milchzuckerlösungen mit Benzoylchlorid und 10proc. Natronlauge. Krystallinisch. Schmp. 130 bis 136°.

Heptabenzoat, $C_{12}H_{15}O_4(C_7H_5O_2)_7$, entsteht nach PANORMOW (656) auf gleiche Weise, jedoch bei Anwendung von 20proc. Natronlauge. Schmp. 116 bis 118°.

Wird Milchzucker vom Diabetiker genossen, so steigt der Gehalt des Harns an Zucker, letzterer ist jedoch nur Glucose, folglich wirkt Milchzucker schützend oder sparend auf die circulirende Glucose [BOURQUELOT und TROISIER (657), VOIT (658)].

Bestimmung des Milchzuckers.

Nach DENIGÈS und BONNANS (659) reducirt man die für Milchzucker bei anderen Temperaturen gefundenen Drehungen auf 20° C., indem man mit $\frac{1020 - t}{1000}$ (worin t die Beobachtungstemperatur) multiplicirt (dividirt? TOLLENS). 7·16 Milligrm. Milchzucker reduciren ebensoviel Kupferoxyd wie 5 Milligrm. Glucose.

KNOWLES und WILSON (660) haben die gewichtsanalytische Kupferbestimmung und die Titrirung nach PAVY-SOXHLET verglichen und mit beiden Methoden übereinstimmende Resultate erhalten, auf optischem Wege dagegen etwas höhere Zahlen. Zur optischen Bestimmung klärt VIETH (661) die Milch mit Quecksilberoxydnitrat.

Auch mit der OST'schen (648) Kupfercarbonatlösung kann man Milchzucker titriren, doch bietet dies FEHLING'scher Lösung gegenüber keinen Vortheil [s. a. SCHMÖGER (662)].

Bei längerem Kochen von Milchzucker mit FEHLING-scher Lösung entsteht nach MONNET (663) auch metallisches Kupfer.

Anhang zu Milchzucker.

Tewfikose, ($C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$). Ein aus der Milch des ägyptischen Büffels (Gamoose oder Bubalus) von PAPPEL und RICHMOND (641) hergestellter Zucker, welcher vom Milchzucker verschieden sein soll (?). Die Milch wird mit Quecksilberoxydnitrat von Caseïn, Fett etc. befreit, mit Soda, Schwefelwasserstoff u. s. w. behandelt und abgedampft, worauf der Zucker krystallisirt.

Rechtsdrehend, $(\alpha)_D = + 48{\cdot}6°$. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Die Reductionskraft ist 73·7 % derjenigen der Glucose. Erhitzung mit Säure bewirkt Hydrolyse zu Glucose.

C. **Maltose**, $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$ (s. Handb. I, pag. 150).

Diese aus Stärke durch Einwirkung von Diastase entstehende Zuckerart findet sich in Maischen und Bierwürzen, und zwar liefert Malz in der Würze nach REINKE (664) bis 51% seines Gewichts an Maltose.

Bei der Bereitung der Maltose durch Einwirkung von Malzaufguss oder Diastase auf Stärke setzt man nach EFFRONT (665) vortheilhaft geringe Quantitäten starker Säuren und besonders Fluorwasserstoff (gegen 25 Milligrm. H Fl auf 100 Cbcm. Flüssigkeit) oder Fluorammonium zu, um die Bildung von Milchsäure und Schädigung der Diastase hintanzuhalten. Man kann auf diese Weise ohne Schaden lange und bei niedriger Temperatur, so bei 30°, operiren und erhält dann z. B. nach 72 Stunden nach EFFRONT 80 bis 93 Procent der Stärke an Maltose in Auflösung.

Die Bildung der Maltose aus Stärke hört nach LINDET (666) auf, sobald die Flüssigkeit ziemlich reich an Maltose ist, und beginnt wieder, sobald die gebildete Maltose entfernt wird (so bei der Gährung).

Die Hydrolyse oder Inversion der Maltose findet nach BOURQUELOT (667) schwieriger durch Säure und auch Fermente oder Enzyme statt, als diejenige des Rohrzuckers.

Nach E. FISCHER (668) wird Maltose durch sehr kräftige Invertinlösung zu Dextrose gespalten, es ist also in der betreffenden Hefe eine Glucase vorhanden (587 a). Siehe über verschiedene Glucasen LINTNER und KRÖBER (668 a).

GRIMAUX und LEFÈVRE (669) glauben, Maltose synthetisch durch Verdampfen von Glucose mit schwacher Salzsäure neben Dextrin erhalten zu haben, wenigstens stellten sie ein Osazon von den Eigenschaften des Maltosazons her. E. FISCHER (670) hat dies nicht bekommen, wohl aber durch Digestion von Glucose mit starker Salzsäure die Isomaltose.

Maltosehydrat, $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$, giebt nach LOBRY DE BRUYN und VAN LEENT (671) bei 105°, bei

135° sowie beim Erhitzen mit absolutem Alkohol das Anhydrid. Das Anhydrid bildet an der Luft wieder krystallisirtes Hydrat. $(\alpha)_D$ des Hydrats = Anfangs + 114°, nach 24 Stunden = + 130° (auf Anhydrid berechnet + 136·5°). $(\alpha)_D$ des Anhydrides = Anfangs + 140·7°, nach 24 Stunden = 137·7°. S. a. HERZFELD (671 a). PARCUS und TOLLENS (8).

Maltose vergährt auch mit dem Soorpilz (672) und mit *Saccharomyces octosporus* (587 a), dagegen nicht mit *Saccharomyces apiculatus* (673) und *Saccharomyces Maxianus* (587 a).

Maltose liefert mit Brom Maltobionsäure (FISCHER und J. MEYER (674)], mit Cyanwasserstoff und nachher Baryt nach FISCHER und REINBRECHT (675) Maltose-Carbonsäure.

Maltoseoctacetat, $C_{12}H_{14}O_3(C_2H_3O_2)_8$ (s. Handb. I, pag. 153). Schmp. 156 bis 159° (671 a), 158 bis 159° (675 a). $(\alpha)_D$ in Benzollösung = + 76°, in Chloroform oder Alkohol gelöst = + 60 bis 61°.

Maltosepentabenzoat, $C_{12}H_{17}O_6(C_7H_5O_2)_5$. Schmelzpunkt 110 bis 115° [SKRAUP (676)].

Maltosehexabenzoat, $C_{12}H_{16}O_5(C_7H_5O_2)_6$. Schmelzpunkt ca. 120°. [SRAUP, KUENY (677)].

Maltoseheptabenzoat, $C_{12}H_{15}O_4(C_7H_5O_2)_7$. Schmp. 109 bis 115° [PANORMOW (678)].

Die Benzoate sind mit Benzoylchlorid und 10proc. (SKRAUP) oder 20proc. (PANORMOW) Natronlauge erhalten.

Maltose verbindet sich (679) mit Mercaptan bei Gegenwart von Salzsäure zu nicht reducirendem Mercaptal.

Bei Gegenwart von Maltose gefälltes und ausgewaschenes Eisenoxydhydrat ist nach EVERS (680) auch bei Abwesenheit von Alkali in Maltoselösung löslich, indem sich ein Saccharat bildet.

D. Isomaltose, $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Eine der Maltose sehr ähnliche Zuckerart, welche (bis jetzt nur amorph) aus Glucose (Dextrose) mit Salz-

säure synthetisch erhalten worden ist, und welche sich in dem Umwandlungsprodukt der Stärke mit Schwefelsäure findet. Sie entsteht auch bei der Umwandlung von Stärke durch Malz und ist folglich in Bierwürzen enthalten (Lintner). Sie unterscheidet sich von Maltose durch ihre schwerere Vergährbarkeit und durch die Eigenschaften ihres Osazons.

E. Fischer (670) löst 100 Grm. Glucose (Traubenzucker, Dextrose) in 400 Grm. Salzsäure von 1·19 spec. Gew., lässt bei 10 bis 15° C. 15 Stunden stehen, versetzt mit 4 Kilo absolutem Alkohol, beseitigt den entstandenen Niederschlag und fällt mittelst Aethers Isomaltose mit Glucose u. s. w. Der Niederschlag wird abgepresst und nach der Lösung und Neutralisation mit Bierhefe versetzt, welche die beigemengte Glucose vergährt. Aus dem Filtrat wird die Isomaltose gewonnen, denn essigsaures Phenylhydrazin fällt dann aus der Lösung bei 1½ stündigem Erhitzen Glucosazon, welches von noch vorhandener Glucose herrührt, und beim Erkalten fällt das Osazon der Isomaltose aus, welches durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt wird.

Scheibler und Mittelmeier (681) haben denselben Zucker in dem nicht vergährenden Theile des käuflichen Stärkezuckers gefunden, worin bisher das sogen. Gallisin angenommen wurde. Sie haben nachgewiesen, dass die Isomaltose nicht etwa direkt aus der Stärke, sondern durch Einwirkung der zur Verzuckerung angewandten Schwefelsäure auf schon gebildete Glucose entsteht, indem sie das obige Osazon auch aus reiner, mit verdünnter Schwefelsäure erhitzter Glucose gewinnen konnten.

Mit Schwefelsäure nur wenig verzuckerte Stärke gab nur Spuren von Isomaltosazon, mit Schwefelsäure länger erhitzte Stärke dagegen mehr des Osazons.

Nach Scheibler und Mittelmeier ist das Gallisin ein gemengtes Produkt, in welchem u. a. ziemlich viel Isomaltose enthalten ist.

Aus Glycogen erhielten KÜLZ und VOGEL (682) mit Speichel oder Pankreas Isomaltosazon neben Maltosazon und bei Gegenwart von viel Ferment auch zuweilen Dextrosazon.

LINTNER (683) erhielt das Osazon der Isomaltose aus Bier und Bierwürze, und LINTNER und DÜLL (684) stellen Isomaltose aus Stärke her, indem sie 250 Grm. Kartoffelstärke mit 500 Cbcm. Diastaselösung und 2 Litern Wasser bei 67 bis 69° C. 3 Stunden verzuckern, dann eindampfen und durch systematisch wiederholtes Ausfällen mit stets stärker werdendem Alkohol die zugleich entstandenen Dextrine beseitigen.

Kurze Gährung mit wenig Hefe beseitigt Maltose und Glucose, und schliesslich wird die Isomaltose mit starkem Alkohol als allmählich fest und zerreiblich werdender Syrup ausgefällt.

Isomaltose ist amorph, hygroskopisch, äusserst leicht in Wasser löslich, löslich in Alkohol von 80% und in Methylalkohol, kaum in 95proc. Alkohol.

Dreht rechts, $(\alpha)_D = +140°$. 100 Thle. Isomaltose reduciren aus FEHLING'scher Lösung so viel Kupfer wie 80 Thle. Maltose. Schmeckt intensiv süss. Ihr Osazon schmilzt bei 150 bis 153°.

Diastase wandelt Isomaltose in Maltose um (s. d.). Nach LINTNER und DÜLL sind in der Stärke und in den Dextrinen wahrscheinlich nicht Maltose, sondern Isomaltosegruppen vorhanden.

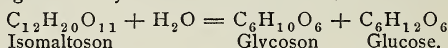
Isomaltose gährt schwerer als Maltose und Glucose (685). Sie vergährt nach BAU (686) zwar mit gewöhnlicher Hefe, aber nicht mit »Saazer Hefe«, mit welcher Maltose vergährt, und dies Verhalten kann zur Auffindung von Isomaltose im Bier dienen. Uebrigens bildet sich bei der Einwirkung von Hefe auf Isomaltose langsam etwas Glucose [LINTNER (686a)].

Osazon. Isomaltosazon, $C_{12}H_{20}O_9(N_2H \cdot C_6H_5)_2$, Flocken, aus feinen, gelben Nadeln bestehend. Es ist in heissem

Wasser ziemlich löslich, und scheidet sich deshalb nicht während des Erhitzens mit Phenylhydrazinacetat, sondern erst nach dem Erkalten aus. Auch in heissem absolutem Alkohol ist es löslich. Schmp. 150 bis 153°.

Oson. Isomaltoson. Dies entsteht beim Verreiben des Osazons mit concentrirter Salzsäure (s. pag. 33).

Die von Phenylhydrazin befreite Flüssigkeit liefert beim Erhitzen mit etwas Salzsäure durch Hydrolyse des Isomaltosons ein Gemenge von Glycoson und Glucose, wohl nach



$$\underset{\text{Isomaltoson}}{C_{12}H_{20}O_{11}} + H_2O = \underset{\text{Glycoson}}{C_6H_{10}O_6} + \underset{\text{Glucose.}}{C_6H_{12}O_6}$$

Phenylhydrazinacetat giebt dann in der Kälte Glycosazon und beim Erhitzen eine neue Quantität des letzteren.

E. Agavose, $C_{12}H_{22}O_{11}$

Ein von Michaud und Tristan (687) aus dem Safte der Blätter und Stengel von *Agave americana* erhaltener krystallisirter Zucker.

Die Agavose ist inaktiv, wird aber durch Salzsäure invertirt und in ein Produkt verwandelt, welches links dreht, $(\alpha)_D = -14{\cdot}4°$. (l-Mannose? Tollens.) Agavose reducirt Fehling'sche Lösung $\frac{5}{8}$ Mal so stark wie Glucose, das Inversionsprodukt dagegen reducirt wie Glucose.

Salpetersäure oxydirt die Agavose, bildet aber keine Schleimsäure.

F. Trehalose, $C_{12}H_{22}O_{11} + 2H_2O$ (Handb. I, pag. 154.)

Böning (688) erhielt aus Trehala-Manna durch Ausziehen mit 80proc. Alkohol und Krystallisation 20% Trehalose.

In jungen, frischen Pilzen, z. B. *Lactarius piperatus*, fand Bourquelot (689) Trehalose, in älteren und in getrockneten Pilzen daneben Mannit, und nach Bourquelot scheint sich die Trehalose in letzteren zu verwandeln (vielleicht durch Fermentwirkungen. Tollens.) Quantitative Angaben (690).

Nach Böning geräth Trehalose mit »frischer, bester, genügend ausgewaschener Hefe« nach 12 Stunden

in Gährung, doch gährt Trehalose jedenfalls schwerer als die gewöhnlichen Zuckerarten.

Trehalose lässt sich nach BÖNING am besten bei 6stündigem Kochen mit 4proc. Schwefelsäure, aber auch dann nur unvollständig hydrolysiren, so dass das entstehende Gemenge stets stärker als Dextrose polarisirt. Man kann dann die noch rückständige Trehalose abscheiden und erhält schliesslich reine Dextrose (d-Glucose). Auch MAQUENNE (691) erhielt nur Dextrose aus Trehalose.

BOURQUELOT (692) zersetzt Trehalose durch Erhitzen mit 2proc. Schwefelsäure auf 105 bis 106° in 2 Mol. Glucose. Auch mit einem besonderen Fermente wird nach BOURQUELOT die Trehalose in 2 Mol. Glucose gespalten.

Neuerdings hat WINTERSTEIN (693) Trehalose aus getrockneten Steinpilzen (*Boletus edulis*) hergestellt und genau untersucht. Die Pilze wurden erst mit Aether entfettet, dann wurde mit 90proc. Alkohol durch längeres Kochen die Trehalose extrahirt, welche allmählich krystallisirt.

Schöne, rhombische Krystalle. Schmp. 101°C. Dreht stark rechts, $(\alpha)_D = + 176{\cdot}3°$ (auf $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$ ber.). Bei 130 bis 150° verliert sie das Krystallwasser.

Die Hydrolyse geht schwierig von statten (wie z. B. beim Milchzucker T.), am besten ist 6stündiges Kochen von 70 Grm. Trehalose mit 2 Litern 5proc. Schwefelsäure. Es entsteht hierbei nach WINTERSTEIN ausser Spuren von Natron- oder Reversionsprodukten nur Traubenzucker (Glucose, Dextrose).

Trehalose-Diacetat, $C_{12}H_{20}O_9(C_2H_3O_2)_2$, wurde von BÖNING mit Acetanhydrid erhalten. Krystallisirt aus der Auflösung in Benzol in hexagonalen Pyramiden vom Schmp. 68°.

Trehalose-Octacetat, $C_{12}H_{14}O_3(C_2H_3O_2)_8$ von MAQUENNE mit Acetanhydrid und Chlorzink erhalten. Krystalle, Schmp. 97 bis 98°.

G. Melibiose, $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Raffinobiose.

Ein von Scheibler und Mittelmeier (694) aus der Raffinose (Melitose) (s. u.) hergestelltes Di-Saccharid (Biose), welches auf die Weise entsteht, dass von den 3 Gruppen der Raffinosen (Dextrose, Galactose und Lävulose) die Lävulose abgespalten wird. Dies geschieht entweder durch gelindes Erwärmen mit Salz- oder Schwefelsäure (schwache Inversion nach Rischbieth und Tollens s. Handb. I, pag. 158) oder durch Einwirkung von käuflicher Presshefe; die durch Presshefe abgeschiedene Lävulose wird gleichzeitig vergohren, die mit Säuren abgeschiedene Lävulose wird durch häufiges Auskochen des concentrirten Syrups mit absolutem Alkohol entfernt.

Die Melibiose ist amorph und stark rechtsdrehend erhalten, $(\alpha)_D = + 127°$, sie ist durch ein in heissem Wasser lösliches Osazon charakterisirt.

Beim längeren Erhitzen mit verdünnten Säuren wird Melibiose hydrolytisch zu Galactose und Dextrose zerlegt. Mit gewöhnlicher Presshefe (Oberhefe) vergährt sie nicht oder nur langsam, wohl aber mit Unterhefe [Bau (695)].

Osazon, $C_{12}H_{20}O_9(N_2H \cdot C_6H_5)_2$. Mit essigsaurem Phenylhydrazin durch $1\frac{1}{2}$stündiges Erhitzen auf dem Wasserbade hergestellt, scheidet es sich beim Erkalten in gelbgefärbten, beim Trocknen braun werdenden Kryställchen aus, welche zu sehr kleinen, rundlichen Aggregaten vereinigt sind. Schmp. 176 bis 178°. In warmem Alkohol ziemlich leicht, in Aether, Chloroform, Benzol sehr schwer löslich.

Hydrazon $C_{12}H_{22}O_{10} \cdot N_2H \cdot C_6H_5$, entsteht aus Melibiose, Phenylhydrazin, Alkohol und Aether. Hellgelbe, krystallinische Blättchen. Schmp. 145°. In Wasser leicht, in Alkohol schwer, in Aether etc. nicht löslich.

Melibiose-Octacetat $C_{12}H_{14}O_3(C_2H_3O_2)_8$, entsteht mit Acetanhydrid und Natriumacetat. Nädelchen, Schmp. 170 bis 171°. Schmeckt bitter. In Wasser wenig, in Alkohol und besonders

Chloroform leichter löslich. Dreht rechts, $(\alpha)_D = + 94°$. Verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin.

H. Turanose, $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Ein der Melibiose oder der Maltose an die Seite zu stellender bis jetzt nicht krystallisirter Zucker, welchen ALEKHIN (696) aus der Melezitose (s. u.) durch theilweise Inversion als Zwischenprodukt erhalten hat. Man fällt aus der hydrolysirten Lösung der Melezitose, deren Drehungsvermögen auf 63° gesunken ist, mit starkem Alkohol die Turanose aus. Amorph, schmilzt bei 65 bis 70°, zerfliesst an der Luft, löst sich sehr leicht in Methylalkohol. Dreht rechts, reducirt 0·45 Mal so stark wie Glucose.

Natriumverbindung, $C_{12}H_{21}O_{11} \cdot Na$, entsteht beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Turanose und Natriumäthylat.

Phenylosazon, $C_{12}H_{20}O_9 \cdot (N_2HC_6H_5)_2$ [MAQUENNE (697), E. FISCHER (697a)], feine, lange, gelbe Nadeln, welche sich beim Erkalten abscheiden. Schmp. 215 bis 220°, in ca. 10 Thln. heissen Wassers löslich.

I. Cellulosin, $C_{12}H_{20}O_{10} + 3H_2O$.

Wohl besser Cellulosan oder vielmehr Cellulobiose zu nennen. Ein glänzende Krystalle bildendes Kohlenhydrat, welches nach VILLIERS (698) sich bei der Einwirkung des Buttersäure-Fermentes *(bacillus amylobacter)* auf Stärke in kleiner Menge (3 % der Stärke) bildet. Es ist in kaltem Wasser schwer, leichter (ca. 15 bis 16 %) in heissem Wasser löslich, verliert das Wasser bei 110° und krystallisirt mit Alkohol als $(C_{12}H_{20}O_{10})_3 + C_2H_6O + 5H_2O$. Es dreht stark rechts, $\alpha_D = + 159·4°$ (auf wasserfreie Substanz berechnet). Es schmilzt nicht beim Erwärmen. Es gährt nicht mit Hefe, reducirt nicht FEHLING'sche Lösung und wird nicht von Phenylhydrazin gefällt. Kochen mit verdünnten Säuren wandelt es sehr langsam in Glucose um.

Vielleicht gehören auch das Arabinon, das lösliche Galacton und einige andere bis jetzt amorph erhaltene Kohlenhydrate hierher; in diesem Falle darf ihr Molekulargewicht nicht grösser als ca. 342 sein.

Polysaccharide.

Krystallisirende Polysaccharide.

Trisaccharide (Triosen s. pag. 50.)

A. **Raffinose**, $C_{18}H_{32}O_{16} + 5H_2O$ (Handb. I, pag. 156).

Melitose, Raffino riose, Melitriose.

Die obige, von SCHEIBLER aufgestellte Formel ist durch endosmotische Versuche von DE VRIES (699), durch kryoskopische Versuche von TOLLENS und MAYER (700) und BROWN und MORRIS (701), und durch den von TOLLENS, HÄDICKE und GANS (s. u.) gelieferten Nachweis, dass 3 Glycosen bei der Hydrolyse aus Raffinose entstehen, bestätigt worden.

Die Meinung BERTHELOT's, dass in der Eucalyptus-Manna die Raffinose nicht als solche, sondern in Verbindung mit Eucalyn vorhanden sei, und dass hiervon die Differenzen der Eigenschaften von Raffinose und der ursprünglichen Melitose rühren, weist SCHEIBLER (702) zurück, indem er glaubt, dass das Eucalyn einfach als Verunreinigung und Inversionsprodukt, vielleicht Melibiose, zu betrachten sei.

Die Raffinose kommt in grösseren Mengen in die Restmelasse der Zuckerfabriken, indem sich die nach v. LIPPMANN (703) in den Rüben ursprünglich vorhanden gewesenen kleinen Mengen Raffinose [cr. 0·005 % der Rüben, s. a. DELTOUR (704)] während der Verarbeitung des Rübensaftes durch fortwährendes Uebergehen in die Abläufe vom Zucker concentriren. Eine Neubildung durch Einwirkung von Kalk auf Rohrzucker ist ausgeschlossen, wie u. A. von BEYTHIEN, PARCUS und TOLLENS (705) bewiesen ist.

Raffinose kommt nach HERZFELD (706), CECH (707) u. A. besonders im Saft von nicht normalen Rüben vor. Ferner findet sich Raffinose nach PASSMORE (708) in der Manna von Eucalyptus-Gummi; nach E. SCHULZE und FRANKFURT (709) im Keim des Weizenkorns [s. a. RICHARDSON und CRAMPTON (710)]. Siehe über Raffinose, ihr Vorkommen und die Rolle, welche sie in der Zuckerindustrie spielt, bei HERZFELD (711).

Darstellung [Handb. I, pag. 157].

LINDET (712) hat Raffinose aus vorher mit schwefelsaurem Quecksilberoxyd und Baryt gereinigter Rübenmelasse durch systematisches Behandeln mit Methylalkohol und Aethylalkohol gewonnen, und er giebt an, dass Raffinose durch Kalk und Alkohol leichter als Rohrzucker gefällt und auf diese Weise concentrirt werden kann.

WEISBERG (713) hat Raffinose aus Zuckerkalk vom Ausscheidungsverfahren gewonnen, indem er den Zucker aus obigem Saccharate systematisch mit Methylalkohol extrahirte.

Die specifische Drehung der Raffinose fanden SCHULZE und FRANKFURT (714) zu + 105·5°, KANONNIKOFF (715) fand + 118·04° (? TOLLENS).

Raffinoseanhydrid bindet nach BERTHELOT und MATIGNON (716) beim Lösen in Wasser weniger Wärme als das Hydrat, weil bei der hierbei stattfindenden Hydratbildung Wärme entsteht.

Raffinose schmeckt weniger süss als Rohrzucker.

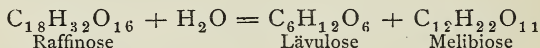
Raffinose löst sich in Methylalkohol viel leichter als Rohrzucker. 100 Cbcm. absoluter Methylalkohol lösen nach SCHEIBLER (717) 9·5 Grm. Raffinose gegen 0·4 Grm. Rohrzucker. Aethylalkohol verhält sich entgegengesetzt, indem er nach LINDET sehr viel mehr Zucker als Raffinose löst.

Das Normalgewicht (26·048 Grm.) krystallisirter Raffinose bringt, zu 100 Cbcm. gelöst, im 200 Millim. Rohr eine Ablenkung von 157·15 Scalentheilen der

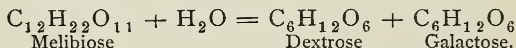
deutschen Quarzkeil-Polarisationsapparate hervor, nach der Inversion ist diese auf 80·53 Scalentheile gesunken (718).

Ammoniakalischer Bleiessig fällt aus Raffinose-Melasse Niederschläge, welche reicher an Raffinose sind als die ursprüngliche Melasse [Koydl (719)].

Die Raffinose enthält nach Hädicke, Gans und Tollens (720, 721) 3 Glycosen, und zwar je 1 Mol. Dextrose (Glucose), Galactose, Lävulose (Fructose), denn sie giebt mit Salpetersäure sowohl Schleimsäure (22$^0/_0$) als auch Zuckersäure (720), und es lässt sich ein fast wie Lävulose linksdrehender Zucker (721) daraus abscheiden. Bei kurzem Erwärmen mit Säure wird Lävulose daraus abgespalten, indem nach Scheibler und Mittelmeier (722) Melibiose entsteht, und, indem die specifische Drehung auf + 53·5° herabgeht [schwache Inversion (721)]. [Lindet (723) findet 53°]. Bei längerem Erhitzen wird auch die Melibiose in Dextrose und Galactose zerlegt, von welchen die letztere krystallisirt.



$$\underset{\text{Raffinose}}{C_{18}H_{32}O_{16}} + H_2O = \underset{\text{Lävulose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Melibiose}}{C_{12}H_{22}O_{11}}$$



$$\underset{\text{Melibiose}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O = \underset{\text{Dextrose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Galactose.}}{C_6H_{12}O_6}$$

Der früher vorhandene Widerspruch über die Vergährung der Raffinose (nach Berthelot sollte sie nur sehr unvollständig mit Hefe vergähren, nach Richbieth und Tollens dagegen vollständig) ist aufgeklärt worden. Mit guter, kräftiger, untergähriger Bierhefe vergährt sie auch nach Berthelot (725) und Loiseau (726) in der That vollständig, mit obergähriger Presshefe dagegen nur zu ca. $\frac{1}{3}$, indem $\frac{2}{3}$ zurückbleiben (als Scheibler's Melibiose s. d.), und dies bestätigt Bau (727).

Ueber das Reductionsvermögen der invertirten Raffinose gegen Fehling'sche Lösung s. Herzfeld (724).

Verbindungen mit Basen.

Mono-Baryt-Raffinosat $C_{18}H_{32}O_{16} \cdot BaO$ [BEYTHIEN und TOLLENS (728)] und

Di-Baryt-Raffinosat, $C_{18}H_{32}O_{16} \cdot 2BaO$ (728). Durch Mischen von Alkohol, Raffinoselösung und verschiedenen Mengen Baryt entstehen Niederschläge von annähernd obiger Zusammensetzung.

Di-Strontian-Raffinosat, $C_{18}H_{32}O_{16} \cdot 2SrO + H_2O$ (728), [BURCKHARDT (729)]. Entsteht aus Raffinose mit dem doppelten oder dreifachen Gewicht krystallisirten Strontians und Wassers beim Kochen im Salzbade oder aber auf Zusatz von Alkohol. Körnig.

Mono- oder Tri-Strontian-Raffinosat war nicht zu erhalten. Die Fällung von Raffinose mit Strontian findet etwas schwieriger als diejenige des Rohrzuckers statt.

Tri-Kalk-Raffinosat, $C_{18}H_{32}O_{16} \cdot 3CaO + 3H_2O$. Aus Lösungen von Kalk in Raffinoselösung durch Erhitzen oder durch Alkohol fällbar, und zwar nach LINDET (730) leichter als Rohrzucker.

Raffinose in Lösung löst ca. 1 Mol. Kalk, diese Lösung trübt sich nicht beim Kochen; mit steigender Concentration wird mehr Kalk aufgenommen (731).

Tri-Bleioxyd-Raffinosat, $C_{18}H_{32}O_{16} \cdot 3PbO$. Aus Raffinoselösung mit Bleiessig und Alkohol (732) oder mit ammoniakalischem Bleiessig als Niederschlag zu erhalten. Dies geschieht selbst in grosser Verdünnung, besonders, wenn zugleich erwärmt wird. Gegenwart von viel Rohrzucker hindert die Fällung mit Bleiessig und Alkohol. Bleioxyd soll Raffinose ausfällen (732).

Mono-Natrium-Raffinosat, $C_{18}H_{31}O_{16} \cdot Na$ (728) und

Di-Natrium-Raffinosat, $C_{18}H_{30}O_{16} \cdot Na_2 + H_2O$, entstehen aus Raffinoselösungen mit Lösungen von Natrium in Alkohol. Man fällt mit absolutem Alkohol aus, und zerreibt mit Aether. Auch bei sehr grossem Ueberschuss an Natrium entsteht nur Di-Natrium-Raffinosat.

Alle Raffinosate werden durch Kohlensäure zerlegt.

Raffinose-Undecacetat, $C_{18}H_{21}O_5(C_2H_3O_2)_{11}$, entsteht nach SCHEIBLER und MITTELMEIER (733) mit Acetanhydrid und Natriumacetat. Krystallinisch. In Wasser schwer, in Alkohol, Chloroform etc. leichter löslich. Schmp. 99 bis 101°. Dreht rechts, $(\alpha)_D = + 92{\cdot}2°$.

Qualitative Reactionen der Raffinose.

Zur Entdeckung der Raffinose in organischer Substanzen prüft man zuerst auf Dextrose mit der Zuckersäure-Reaction, auf Lävulose mit der Resorcin-Reaction, auf Galactose mit der Schleimsäure-Reaction und sucht dann Raffinose in Substanz herzustellen. Man benutzt hierzu die Fällbarkeit mit Strontian, besonders in alkoholischer Lösung, und die gegenüber dem Rohrzucker leichtere Löslichkeit in Methylalkohol, und strebt die Bildung von Krystallen, deren optische Eigenschaften man untersucht, an. SCHULZE und FRANKFURT (734) kochten das mit Strontian gefällte, von Strontian wieder befreite Gemenge von Rohrzucker und Raffinose wiederholt mit Alkohol aus, wodurch der Rohrzucker entfernt und ein zum Krystallisiren zu bringender Rückstand erhalten wurde; s. a. oben.

Quantitative Bestimmung der Raffinose.

Diese kommt besonders bei Untersuchung gewisser Rohzucker und Nachprodukte in Betracht. Man benutzt besonders die CREYDT-HERZFELD'sche Methode der Inversion, welche beim Rohrzucker beschrieben ist. Ferner ist hier von CREYDT (622) die quantitative Bestimmung der beim Oxydiren mit Salpetersäure gelieferten Schleimsäure empfohlen, und endlich ist eine von GUNNING (735) gegebene Methode, welche sich auf direkte und Inversionspolarisation in Flüssigkeiten gründet, welche man aus den betr. Zuckern durch Ausziehen mit Methylalkohol gewinnt, anzuführen. Siehe auch SCHEIBLER's Vorschläge (736), sowie Formeln von WORTMANN (737), welche Rohrzucker, Invertzucker und Raffinose berücksichtigen.

Zur quantitativen Bestimmung der Raffinose im Gemenge mit Dextrose, Lävulose, Maltose etc., wie es in Bierwürze und ähnlichen Flüssigkeiten vorkommen kann, benutzt BAU (727) den Umstand, dass Raffinose wohl mit Unterhefe vollständig vergährt, mit Oberhefe dagegen nur in Melibiose

und Lävulose gespalten wird, von denen die Lävulose vergährt, die Melibiose dagegen sich nicht mit Oberhefe verändert; da die beigemengten Zuckerarten (Dextrose, Maltose etc.) ebenfalls vergähren, so ist, wenn man Bierwürze mit Oberhefe vergähren lässt, bei Abwesenheit von Raffinose nach BAU (727) die Vergährung vollständig, bei Anwesenheit von Raffinose dagegen nicht. Unterhefe vollendet dann die Gährung, und diese zweite Gährung liefert ein Maass für die vorhanden gewesene Raffinose. Es ist hier zu bemerken, dass BAU in Bierwürze keine oder richtiger fast keine Raffinose gefunden hat. Ferner aber ist zu fragen, wie sich Isomaltose und auch Galactose, welche bekanntlich schwer vergähren, hierbei verhalten (TOLLENS).

B. **Melezitose**, $C_{18}H_{32}O_{16} + 2H_2O$ (Handb. I, pag. 154).

Melezitose wurde von ALEKHIN (738) aus Terenshabin oder Taraudjabin, d. h. persischer Manna, hergestellt und untersucht und in neuester Zeit von MAQUENNE (739) bis zu 40% in dem sogen. Honigthau der Linden gefunden, aus welchem sie allmählich krystallisirt, wenn man vorher eine Gummisubstanz mit Alkohol entfernt. Vielleicht wird sie zuweilen aus dem Honigthau von den Bienen in den Honig übertragen. Wenigstens deuten hierauf Beobachtungen über rechtsdrehende, nicht vergährende Substanzen [v. RAUMER (740)] einzelner Honigsorten. [Es ist mir nicht gelungen, hochdrehende krystallisirte Zuckerarten aus einer Honigsorte des trocknen Sommers 1893 zu gewinnen (TOLLENS)]. Man stellt sie aus der obigen Manna durch Extrahiren mit Wasser und Reinigen der rohen Krystalle mit Alkohol her. Wasserfrei erhält man sie durch Fällen der wässrigen Lösung mit Alkohol.

Wasserhaltige Melezitose bildet rhombische (738) Prismen, dreht rechts, $(\alpha)_D = + 83° + 0{\cdot}07014\,p$ (738); $+ 88{\cdot}6°$ (739). 100 Thle. wässriger Lösung von $17{\cdot}4°$ halten 26·8 Thle. wasserfreier Melezitose.

Wasserfreie Melezitose schmilzt bei 147 bis 148°. Spec. Gew. 1·54. Beim Erhitzen mit verdünnten Säuren

verhält sich Melezitose wie Raffinose, d. h. es entsteht zuerst geringere Drehungsverminderung und Bildung eines Gemenges von einem Zwischenprodukt (Turanose, s. o.) und Glucose, welches Gemenge $(\alpha)_D = + 63°$ besitzt, und nachher findet man ausschliesslich Glucose (Dextrose).

Melezitose-Undecacetat, $C_{18}H_{21}O_5(C_2H_3O_2)_{11}$. Prismen. Schmp. 170°. Spec. Gew. 1·32, reducirt nicht FEHLING'sche Lösung; auch ein Octacetat ist angegeben.

C. Stachyose, $C_{18}H_{32}O_{16} + 3H_2O$ oder $C_{36}H_{62}O_{31} + 7H_2O$.

Von E. SCHULZE und v. PLANTA (741) aus den Knollen von *Stachys tuberifera* abgeschiedenes krystallisirtes Polysaccharid. Die grössere Formel passt besser zu den Umsetzungen der Stachyose, die kleinere wird durch eine (vorläufige) kryoskopische Prüfung wahrscheinlich gemacht.

Der aus den zerriebenen Stachysknollen gepresste Saft wird mit Bleiessig und Mercurinitrat gereinigt, mit Schwefelwasserstoff von Metall befreit, mit Ammoniak neutralisirt, eingedampft, mit Alkohol gefällt, die Fällung wird mit Phosphorwolframsäure weiter gereinigt, dann wird mit Baryt und Kohlensäure behandelt. Alkohol scheidet erst amorphe Stachyose aus, diese aber wird durch allmähliche Abscheidung aus einer mit Alkohol versetzten wässrigen Lösung krystallinisch, oder auch durch Kochen mit Alkohol und langsame Abscheidung.

Harte, tafelförmige Krystalle [s. SCHALL (741)]. In Wasser sehr leicht löslich. Geschmack schwach süsslich. Reducirt nicht direkt, wohl aber nach der Inversion FEHLING'sche Lösung. Dreht rechts, $(\alpha)_D = + 148·5°$ für wasserfreie Substanz. Das Krystallwasser (9·67 %) geht sehr langsam und theilweise über Schwefelsäure, schnell bei 103° fort.

Bleiessig giebt keinen Niederschlag, aber Bleiessig mit Ammoniak oder Alkohol fällt, Strontium- oder Bariumhydroxyd fällen nicht.

Salpetersäure liefert 37·3% Schleimsäure, und hiernach besteht die Hälfte der Stachyose aus Galactose.

Resorcin und Salzsäure geben die rothe Lävulose-Reaction.

Bei der Inversion mit verdünnter Schwefelsäure liefert Stachyose, neben viel Galactose, etwas Lävulose, und ferner eine mit Salpetersäure Zuckersäure gebende Glycose, also wohl Dextrose. Mannose und Pentosen entstehen nicht.

Nach zweistündigem Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure war die Drehung auf die Hälfte, nach vierstündigem Erhitzen auf $\frac{1}{3}$ gesunken. Die Formel $C_{36}H_{62}O_{31}$ würde 3 Mol. Galactose neben 1 Mol. Lävulose und 2 Mol. Dextrose oder aber vielleicht neben 2 Mol. Lävulose und 1 Mol. Dextrose liefern.

Polysaccharide.

Kohlenhydrate, welche nicht oder schwerer krystallisiren als die bisher betrachteten, und welchen wahrscheinlich eine höhere Formel als 3 oder 6mal die Glucosegruppe zukommt.

Sie leiten sich von den Glycosen nach der allgemeinen Formel $nC_6H_{12}O_6 - mH_2O$ ab, oder auch (für die betreffenden Pentosenderivate) nach $nC_5H_{10}O_5 - mH_2O$, und vielfach ist $m = n$.

Oft ist die Formel $nC_6H_{10}O_5$ oder $nC_5H_8O_4$, in anderen Fällen ist sie wahrscheinlicher $nC_{12}H_{22}O_{11}$ oder dergl., und es ist häufig schwer, zu entscheiden, welches die Formel ist, weil manche Substanzen entweder bei 100 oder 120° nicht alles hygroskopische oder lose gebundene Wasser abgeben oder aber bei 100 oder 120° schon Wasserstoff und Sauerstoff aus ihrer Substanz verlieren und sich somit schon unter scheinbarem Verlust von Wasser zersetzen.

Alle liefern bei der Hydrolyse eine oder mehrere Glycosen, seien es Pentosen, Hexosen oder viel-

leicht noch andere. Als Zwischenprodukte, welche vor den Glycosen entstehen, sind in manchen Fällen Di-Saccharide oder Biosen aufgefunden worden.

Die Polysaccharide sind entweder in heissem und kaltem Wasser sehr leicht löslich, wie z. B. die Gummiarten, oder auch in heissem Wasser schwer und nicht ganz vollständig löslich wie z. B. die Stärke, oder aber nur in verdünnter Natronlauge löslich, wie z. B. Dextran, einige der Galactane, ferner finden sich die sogar in stärkerer Natronlauge schwer oder auch kaum löslichen Para-Glycosane oder die Hemicellulosen, und zahlreiche Uebergänge zwischen diesen Gruppen sind zu bemerken.

Zu diesen Stoffen gehören auch die sogen. Pflanzenschleime, d. h. die amorphen, in Wasser theils nur ungeheuer quellenden und gallertartige Flüssigkeiten liefernden, theils sich zu zähen, schleimigen Flüssigkeiten lösenden Stoffe gleicher Zusammensetzung, ferner vielleicht die sehr ähnliche Eigenschaften besitzenden sogen. »Pectinstoffe« (wenigstens theilweise, s. u.).

Da alle diese Stoffe bei der Hydrolyse eine oder mehrere Glycosen (s. o.) liefern, kann man sie als »Glycosane« (oder Glycane) d. h. Glycosen-Anhydride zusammenfassen.

Die einzelnen Glycosane werden, wenn es möglich ist, nach den durch hydrolytische Spaltung aus ihnen entstehenden Glycosen benannt und classificirt; so liefern

die Pentosane . . . . die Pentosen,

ferner

die Glucosane (oder Glucane) . . die Glucose
die Galactane . . . . die Galactose
die Mannane (oder Mannosane) . die Mannose,

und letztere drei Glycosane mögen collectiv Hexosane genannt werden. (Wegen der leicht möglichen Verwechselung mit den Kohlenwasserstoffen C_5H_{12} und

C_6H_{14} dürfen die kürzeren Namen Pentan und Hexan hier nicht gebraucht werden.)

Vielfach störend ist bei dieser Eintheilung der Umstand, dass sehr häufig nicht eine sondern mehrere Glycosen zugleich entstehen, sei es, weil die betreffende Substanz gemengter Natur ist, oder weil ihr Molekül aus Gruppen verschiedener Art zusammengesetzt ist.

Nach Analogie mit der bei Galactan und bei den Pectinstoffen eingeführten Bezeichnung mögen die schwerer löslichen Stoffe, falls ein anderer gebräuchlicherer Name fehlt, mit der Vorsilbe Para-, die leichter löslichen mit Meta- versehen, und die in Wasser ganz leicht löslichen Stoffe ohne Vorsilbe aufgeführt werden.

Die schwerer löslichen, mit Cellulose zugleich vorkommenden Stoffe dieser Kategorie werden von E. SCHULZE auch collectiv mit dem Namen Hemicellulose bezeichnet, welcher andeuten soll, dass sie sich der Cellulose in ihren Eigenschaften nähern (s. Cellulose), so z. B. das Seminin oder Para-Mannan aus Steinnüssen.

a) **Pentosane**, $(C_5H_8O_4)_n$ oder ähnliche Formeln.

Poly-Saccharide oder Glycosane, welche Pentosen liefern.

Die Pentosane verhalten sich zu den Pentosen so wie Stärke, die Gummiarten, Inulin etc. zu den Hexosen, d. h. sie gehen unter Aufnahme von Wasser (hydrolytisch) in die Pentosen über.

Wie bis jetzt die beiden Pentosen der Natur, Arabinose und Xylose, bekannt sind, so kennt man auch 2 Pentosane, aus welchen die genannten Pentosen entstehen.

Diese Pentosane sind entweder für sich oder aber in Verbindung oder im Gemenge mit den analogen Hexo-

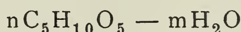
sanen in der Natur vorhanden, und so nimmt u. a. O'SULLIVAN solche complicirte Verbindungen in den Gummiarten an (s. u.).

A. Araban.

Metaraban.

Metaraban nennen STEIGER und SCHULZE (742) die Muttersubstanz der Arabinose, welche beim Kochen mit verdünnter Säure Arabinose und mit concentrirterer Säure Furfurol liefert. Es ist noch nicht von der Cellulose isolirt worden, weil es sich in Alkalilauge nicht löst. Es gehört zu den Hemi-Cellulosen. Man muss dies Metaraban in allen Substanzen annehmen, welche hydrolytisch Arabinose liefern.

Das Metaraban steht jedenfalls der Arabinsäure oder Metapectinsäure nahe, und es leiten beide Produkte sich von der Arabinose nach der Gleichung



$$nC_5H_{10}O_5 - mH_2O$$

ab. Wenn n und m = 1, erhält man $C_5H_8O_4$, wenn n = 2 und m = 1, erhält man $C_{10}H_{18}O_9$ (Arabinsäure?).

Arabinon, $C_{10}H_{18}O_9$.

Wohl nach der gewöhnlichen Bezeichnung Arabinan oder auch Arabiose zu nennen. Vielleicht ist es das Araban E. SCHULZE's.

Gedda-Säure (*geddic acid*) (s. u.) liefert nach O'SULLIVAN (743) bei $\frac{1}{4}$stündigem Kochen mit sehr verdünnter (ca. $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{20}$) Schwefelsäure Arabinon von der obigen kryoskopisch controlirten Formel. Es wird durch Behandeln mit Amylalkohol u. s. w. gereinigt. Amorph, sehr löslich in Wasser, nicht in Alkohol, dreht rechts, $(\alpha)_D = + 198{\cdot}8^\circ$. Reducirt FEHLING'sche Lösung 0·58 Mal so stark wie Dextrose. Liefert hydrolytisch Arabinose und verhält sich zu letzterer wie Maltose zu Dextrose.

B. **Xylan**, (Handb. I., pag. 223).

Holzgummi.

Man erhält es durch Extrahiren von Holzsägespähnen, welche vorher mit verdünnter Salzsäure, Ammoniak, Wasser von anderen Stoffen möglichst befreit sind, mittelst Natronlauge, und zwar scheint es qualitativ nicht von Belang zu sein, ob man 2proc. oder 10proc. Natronlauge anwendet, indem z. B. das von DRAGENDORFF mit 1proc. Natronlauge erhaltene Produkt, die sogen. Metaarabinsäure, sich recht wenig von dem mit 5proc. Natronlauge erhaltenen Holzgummi unterscheidet [WHEELER und TOLLENS (744)]. Man digerirt die gereinigten Sägespähne 24 bis 48 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur oder in gelinder Wärme mit 5proc. Natronlauge und fällt die abgepresste, geklärte Flüssigkeit mit Alkohol aus. Das gefällte Holzgummi wird durch Digestion mit Salzsäure und Alkohol und wiederholtes Extrahiren mit Alkohol und zuletzt Aether, sowie Trocknen über Schwefelsäure rein und trocken erhalten. Weniger gut und vortheilhaft erhält man es mit Kalkmilch [FLINT und TOLLENS (745)] aus Holz.

Buchenholz liefert durch Ausziehen mit 5proc. Natronlauge, Fällen mit Alkohol u. s. w. nach WHEELER und TOLLENS 5 bis 6 % Holzgummi. ALLEN und TOLLENS (746) erhielten aus Kirschbaumholz 12·4 % Holzgummi, aus Luffa (*Luffa cylindrica*) 5·7 % Gummi. Aus japanischen Holzarten erhielten LOEW und OKAMURA (746 a) durch Ausziehen mit 5 proc. Natronlauge und Fällen mit Alkohol verschiedene Mengen Holzgummi, welche von 0·96 % bei einer Abies-Art bis zu 19·7 % bei *Fagus Sieboldi* anstiegen. Auch Stroh liefert Holzgummi, so erhielten ALLEN und TOLLENS 11·4 % des Weizenstrohs an Holzgummi. Fichtenholz sowie Jute lieferten wenig Holzgummi.

[Auch Baumwolle hält eine kleine Menge Holzgummi [LINK und VOSWINKEL (747)]. Letzteres wirkt, wenn mit Sublimat

getränkte Verband-Baumwolle aufbewahrt wird, auf das Quecksilberchlorid ein und bildet Quecksilber und Chlor haltende Verbindungen.]

S. ferner die bei Xylose angeführten Materialien.

Das so erhaltene Holzgummi ist wahrscheinlich zum grössten Theil $C_5H_8O_4$, doch ist es wohl kaum ganz frei von Kohlenhydraten der Formel $C_6H_{10}O_5$ zu gewinnen. Es löst sich wenig in Wasser, leichter in verdünnter Natronlauge, doch ist die Lösung trübe (Wheeler, Allen, Tollens). Es dreht stets links; $(\alpha)_D$ meist — 70 bis 85°. Es liefert bei der Hydrolyse wie mit verdünnter Schwefelsäure, auch nach Councler (749) mit verdünnter Salzsäure Xylose. Es giebt die Pentosenreaction beim Erwärmen mit Phloroglucin und Salzsäure und giebt viel Furfurol beim Destilliren mit Salzsäure [Günther (748), Flint (745) und Tollens], doch nicht ganz soviel (bis 48 %), wie entstehen müsste, wenn es nur Pentosan wäre.

Xylan-Monoacetat, $C_5H_7O_3 \cdot C_2H_3O_2$, entsteht nach Bader (749a) mit Acetylchlorid. Amorphes Pulver.

Xylan-Diacetat, $C_5H_6O_2 \cdot (C_2H_3O_2)_2$, entsteht mit Essigsäure-Anhydrid bei 140 bis 150°. Amorphes Pulver. Triacetat wurde nicht erhalten.

Xylan-Monobenzoat, $C_5H_7O_3 \cdot C_7H_5O_2$, entsteht mit Benzoylchlorür und Natron. Amorph.

Xylan-Nitrate entstehen mit concentrirter Salpetersäure und werden mit Wasser gefällt. Amorph. Verpuffend.

Pentosan, im Allgemeinen.

Ueber die in Pflanzenblättern, in keimenden Samen u. s. w. enthaltenen z. Thl. sehr kleinen Mengen Pentosen oder Pentosan hat de Chalmot (750) grössere Untersuchungen angestellt, in welchen er die durch die Destillation mit Salzsäure entstandenen sehr kleinen Mengen Furfurol colorimetrisch bestimmte.

de Chalmot (750a) hat diese Untersuchungen auf viele Hölzer, Blätter etc. ausgedehnt und bestätigt, dass, je älter die Organe werden, desto grösser ihr Pen-

tosan-Gehalt ist (z. B. junge Blätter der Rotheiche enthielten 5·29 %, zu gleicher Zeit gepflückte ältere Blätter derselben Sträucher 9·77 %); bei einer grossen Zahl verschiedener Holzarten wuchs der Gehalt an Pentosan von 6 bis 8 % der Coniferen bis zu 21 bis 24·6 % anderer Familien. Holz der jüngeren Jahresringe hält meistens unbedeutend mehr Pentosan als Holz der älteren Jahresringe. In verfaultem Holz ist etwas weniger Pentosan als in gesundem. Selbst in sehr zersetzten organischen Stoffen, so im Humus des Erdbodens ist stets noch Pentosan vorhanden, denn beim Destilliren verschiedener Bodenarten mit Salzsäure erhielt DE CHALMOT stets noch Furfurol.

STIFT (750b) hat eine grosse Zahl von zur Fütterung dienenden Stoffen durch Destillation mit Salzsäure und Bestimmung des Furfurols nach der Methode von TOLLENS und seinen Mitarbeitern untersucht und in Wiesenheu, Melassefutter, Malzkeimen u. s. w. Pentosanzahlen von 14 bis ca. 20 % gefunden, in Rüben ca. 2 %, in Gerstenschrot gegen 8 % etc. Nach STIFT ist die Methode verhältnissmässig einfach und leicht durchführbar.

Es sei auch darauf hingewiesen, dass nicht nur im Holz, aus welchem eine gewisse Menge Xylan (Holzgummi) zu gewinnen ist, sondern auch in der Holzfaser, welche aus verschiedenen Materialien durch Einwirkung z. B. von F. SCHULZE's Reagens (chlorsaures Kali und Salpetersäure) oder HOFFMEISTER's Reagens (chlorsaures Kali und Salzsäure) gewonnen sind, fast stets noch Substanzen vorhanden sind, welche beim Betupfen oder Erwärmen mit Phloroglucin und Salzsäure die Rothfärbung dieser Stoffe veranlassen und beim Destilliren mit Salzsäure die Bildung von Furfurol bewirken (s. Cellulose und Oxycellulose).

So erhielt z. B. E. SCHULZE (751) aus

Lupinenschalen-Cellulose	6·83 %	Furfurol
Roggenstroh-Cellulose	3·55 %	„
Rothklee-Cellulose	3·83 %	„
Tannenholz-Cellulose	2·19 %	„

Man muss diese Stoffe zu den Hemicellulosen rechnen, (s. bei Cellulose), und die Annahme machen, dass sie sehr fest mit der Cellulose verbunden sind. Cross und Bevan halten sie für Oxycellulose (s. d.).

Stone (752) und auch Jones haben die Verdaulichkeit der Pentosane (d. h. der Muttersubstanzen, aus welchen Arabinose und Xylose entstehen), durch zahlreiche Versuche bestimmt und nachgewiesen, dass 48 bis 90% der in vegetabilischem Futtermaterial enthaltenen Pentosane in den Faeces nicht wieder erscheinen.

Darüber, ob die Pentosane in der Ernährung von Menschen und Thieren dieselbe Rolle spielen wie die Hexa-Kohlenhydrate (die Hexosane) oder nicht, ist noch keine völlige Klarheit vorhanden. Weil Arabinose und Xylose z. Thl. als solche in den Harn übergehen und Spuren von Pentosen auch nach dem Genuss von Pentosan haltenden Stoffen im Harn gefunden sind, sollte man denken, dass die Pentosen weniger werth seien als Stärke u. s. w., doch wird der Unterschied ein mässiger sein, weil der grössere Theil der in der Verdauung aufgenommenen Pentosane im Körper zu verbleiben und der Athmung oder der Assimilirung zu verfallen scheint. Wenn die Pentosane wie im Holz und in manchen Futtermitteln schwer verdaulich sind, haben sie natürlich wenig Werth. Ueber die Bestimmung des Pentosans s. Arabinose und Xylose. Es ist zu bemerken, dass man, um die Procente an Pentosan resp. Araban oder Xylan zu erhalten, die für Pentose, Arabinose, Xylose gefundenen Zahlen nach dem Verhältniss von $C_5H_{10}O_5$:$C_5H_8O_4$ umrechnen, d. h. mit 0·88 multipliciren muss.

b) Hexosane, $nC_6H_{10}O_5$ oder ähnliche Formeln.

Poly-Saccharide od. Glycosane, welche Hexosen liefern.

Glucosane (oder Glucane).

Stärke (s. Handb. I, pag. 165) und ihre Umwandlungsprodukte.

Brown und Morris (753) schreiben der Stärke eine sehr grosse Formel zu, und zwar geben sie der löslichen Stärke, welche sie für verschieden von dem Amylo-

dextrin erklären, die Formel $5(C_{12}O_{20}O_{10})_{20} = C_{1200}H_{2000}O_{1000}$ mit dem Mol.-Gew. 32400 (s. pag. 27).

Die lösliche Stärke wird nach BROWN und MORRIS durch Diastase gespalten, indem eine Gruppe $(C_{12}H_{20}O_{10})_{20}$ als schwer zersetzliches Dextrin bleibt, die anderen 4 Gruppen (Amyline) dagegen in verschiedene Dextrine und schliesslich Maltose umgewandelt werden.

In der Stärke sind jedenfalls die Einzelgruppen (Isomaltose oder Maltose) unter einander unter Verlust von Wasser so verbunden, dass keine Aldehydgruppe, CHO, übrig bleibt, weil Stärke weder Reduction mit FEHLING-scher Lösung noch sonst eine Eigenschaft der Glycosen zeigt (s. Dextrin).

Von den zahlreichen Angaben über das Vorkommen von Stärke in den verschiedensten Vegetabilien können nur wenige Beispiele angegeben werden.

In der Trockensubstanz der süssen Cassava-Wurzel von Florida hat WILEY (754) 71·8% Stärke gefunden.

In unreifen Aepfeln kommen nach MACH und PORTELE (755) meist Spuren von Stärke vor, ebenso nach KULISCH (756).

Ueber die Bildung von Stärke bei Ausschluss von Kohlensäure in von der Pflanze entfernten Blättern, welche in Lösungen verschiedener Stoffe sich befanden, ist mehrfach gearbeitet worden. So wies SAPOSCHNIKOFF (757) Stärkebildung nach, wenn die Blätter in Rohrzuckerlösung gelegt waren, und BOKORNY beobachtete, dass in Algen, welche sich in Lösungen von Methylal befanden, Stärke gebildet wurde, sowie weiter, dass Spirogyra in Lösungen von Natrium-Oxymethylsulfonat grosse Mengen Stärke bildet (759).

Uebrigens ist von BÖHM (760) in Abrede gestellt worden, dass in diesen Fällen die so vielfach, und zwar zuerst von ihm selbst, beobachtete Stärke wirklich aus dem Rohrzucker etc. stammt, und die Meinung aufge-

stellt, sie bilde sich aus anderen, schon in dem Blatte selbst vorhandenen Stoffen.

Die Stärke der Blätter bildet stets nur einen Theil der überhaupt durch Assimilation entstandenen Kohlenhydrate, z. B. war [Brown und Morris (761)] in Blättchen von *Helianthus annuus* auf 12 Grm. assimilirte Stofte nur 1·4 Grm. Stärke vorhanden, und Brown und Morris vergleichen diese Stärkeablagerung der Blätter mit der Speicherung von Glycogen in der Leber der Thiere. Stärke und Glycogen werden gespeichert, wenn mehr derselben vorhanden ist, als der Organismus momentan braucht, und sie werden von den betreffenden Fermenten stetig wieder angegriffen.

Industrielle Herstellung der Stärke.

Eine sehr vollständige Beschreibung der Verfahren zur Herstellung von Stärke aus Mais hat Brössler (763 a) gegeben. Maiskörner werden in schweflige Säure haltendem Wasser eingeweicht, nach einigen Tagen zerquetscht oder gemahlen, die Stärke mit Wasser und mit Hilfe von Sieben von den Hülsen und Keimen getrennt, duich weiteres Einweichen in schweflige Säure oder auch wenig Kali haltendem Wasser und Absitzen oder Centrifugiren von Eiweissstoffen gereinigt und schliesslich getrocknet.

Die Herstellung von Reis-Stärke nach den neuesten Verfahren beschreibt Hanemann (761 a).

Eigenschaften der Stärke.

Ueber die Formen von Reis- und Buchweizenstärke und die Unterscheidung dieser Stärkearten berichtet Hanausek (762); die Körnchen der Reisstärke sind klein (6 μ) mit scharfspitzigen Ecken.

In käuflicher Stärke ist nach Mylius (763) zuweilen etwas Cholesterin enthalten.

Das spec. Gew. der bei 100° getrockneten Weizenstärke fand Rodewald (764) zu 1·49 resp. 1·51. Die spec. Wärme ist = 0·373. 100 Thle. bei 100° getrockneter Weizenstärke nehmen

an feuchter Luft 32·6 Thle. Wasser auf, wobei Wärme entwickelt wird. Die hierbei stattfindenden Vorgänge sind von RODEWALD genau untersucht.

Zersetzungen und Umwandlungsprodukte der Stärke.

Haltbare Stärkelösung kann man sich zu analytischen Zwecken durch Kochen von Stärke mit Wasser und Zusetzen von Glycerin, Kochsalz, Chlorzink, Chlorcalcium, Salicylsäure herstellen. GASTINE (765) mischt 5 Grm. Kartoffelstärke und 0·01 Grm. Quecksilberjodid mit etwas Wasser und giesst die Mischung in 1 Liter kochendes Wasser.

LINTNER JR. (766) giebt an, dass Kartoffelstärke plötzlich bei 62 bis 64°, Getreidestärke dagegen allmählich erst bei sich bis zu 80 bis 85° erhebender Temperatur Kleister giebt, und dass Kartoffelstärkekleister durchscheinender als Getreidestärkekleister ist. Von Diastase wird unverkleisterte Getreidestärke bei niedrigerer Temperatur, unverkleisterte Kartoffelstärke dagegen erst bei höherer Temperatur angegriffen.

Nach WITTMACK (767) wird Roggenstärke bei 62·5° C. verkleistert, Weizenstärke dagegen nicht.

In 14 bis 20proc. Lösungen von Rhodankalium schwillt nach MEUSEL (768) Stärke schnell zu einem fast klaren und durchsichtigen Kleister auf.

Beim Erhitzen von Stärke mit Glycerin auf hohe Temperatur entstehen nach ZULKOWSKY (769) verschiedene in Alkohol z. Thl. lösliche, z. Thl. unlösliche Stoffe, welche schwer zu reinigen sind.

Kaliumpermanganat bildet nach LINTNER (770) aus Stärke amorphe, gummiartige Dextrinsäuren, welche rechts drehen, kaum reducirend wirken, durch Jod violett, roth, bräunlich oder gar nicht gefärbt und durch Bleiessig gefällt werden.

Auch Wasserstoffsuperoxyd oxydirt nach VON ASBOTH (771) die Stärke und liefert verschiedene unkrystallisirbare Produkte.

Mit Chromsäure liefert Stärke nach Cross, Bevan und Beadle (772) Produkte, welche beim Destilliren mit Salzsäure Furfurol geben.

Erhitzt man nach A. Petit (773) 4 Thle. Stärke mit 5 Thln. Salpetersäure sehr vorsichtig, so entstehen amorphe Produkte, welche z. Thl. in Alkohol, z. Thl. in Wasser löslich sind, z. Thl. säureartigen Charakter haben und amorphe Salze bilden. Die Zusammensetzung soll $C_5H_6O_5$ oder $C_5H_8O_6$ sein, diejenige der Salze z. B. $(C_5H_5O_5)_2Ba$. Auch Verbindungen mit Phenylhydrazin werden beschrieben. Die Substanz dreht stark rechts, $(\alpha)_j = + 152{\cdot}8°$, und reducirt Fehling'sche Lösung.

Umwandlung der Stärke mit Säuren.

Nach Wohl (774) geht beim Erhitzen von Stärke mit verdünnter Schwefelsäure ($\frac{1}{2}$ bis 1 $\frac{0}{0}$) die Verzuckerung schnell bis zu einem bestimmten Grade, dann nimmt die Polarisation langsam etwas zu, die Reductionsfähigkeit dagegen ab, und dies wird durch Entstehung von dextrinartigen Substanzen aus schon gebildeter Dextrose erklärt, d. h. durch »Reversion«. Die so neu gebildeten sogen. Dextrine sind schwerer durch Säuren umzuwandeln als die eigentlichen, unmittelbar aus Stärke gebildeten Dextrine.

Solche Reversionsprodukte sind nach Wohl auch in dem mittelst wenig Salpetersäure und Erhitzen hergestellten Dextrin enthalten.

Bei den Verzuckerungen der Stärke mit verdünnter Schwefelsäure entstehen meist ausser Dextrose noch andere Stoffe, welche nicht oder schwer gährungsfähig sind und bei der Gährung der betreffenden Lösung zurückbleiben. Aus diesen war (s. Handbuch I, pag. 191) das Gallisin isolirt worden. Nach Scheibler und Mittelmeier (775) sind diese Stoffe keine Zwischenprodukte zwischen Stärke und Maltose oder Dextrose, sondern sie sind aus der gebildeten Dextrose durch nachherige Einwirkung der Säure entstanden und z. Thl. mit der Isomaltose (s. d.) identisch.

Das Gallisin wäre also als selbstständige Verbindung zu streichen.

Stärke oder direkt Getreide kann man nach Bergé (776) auch durch Erhitzen mit wässriger schwefliger Säure auf 110 bis 120° oder auch 145° verzuckern. Siehe auch Kopp (777).

Bei der Umwandlung von Stärke mit Säuren will Flourens (778) nur ein Dextrin und nur Glucose (keine Maltose) gefunden haben.

Lintner und Düll (779) fanden, dass bei der Umwandlung der Stärke mit Oxalsäure

Amylodextrin } s. Umwandlung mit Malz,
Erythrodextrin }
Erythrodextrin II α, $(C_{12}H_{20}O_{10})_9 + H_2O$, $(\alpha)_D = 194°$
Erythrodextrin IIβ,
Achroodextrin I s. Umwandlung mit Malz,
Achroodextrin II, $(C_{12}H_{20}O_{10})_3 + H_2O$, $(\alpha)_D = 180$ bis 184°,
Isomaltose,
Dextrose,
entstehen, dagegen keine Maltose.

Umwandlung der Stärke mit Fermenten.

Nach Baginsky (780) entsteht aus Stärke mit *Bacterium lactis aerogenes* bei Luftzutritt Essigsäure.

Mit dem *Bacillus amylobacter* wird nach Villiers (781) Stärke unter Bildung von Dextrinen angegriffen. Ferner aber bildet sich eine kleine Menge (3%) Cellulosin (s. d.).

Noch andere Organismen wie *Bacillus amylozymicus*, *Bacillus suaveolens*, welche Stärke vergähren, sind beschrieben.

Ueber die Einwirkung von Ptyalin, Pankreasferment und Pepsin auf Stärke selbst sowie auf Brot, Weizenmehl, Kleeheu haben Stutzer und Isbert (782) grosse Versuchsreihen ausgeführt, in welchen die Verdaulichkeit der betr. Stoffe bestimmt wurde. Stärke wird von Ptyalin bei 40°, von Malzdiastase bei 60° sehr schnell verzuckert, von neutraler Pankreasflüssigkeit schneller als von alkalischer.

Invertase (das Ferment des »Koji«, des in Japan zur Herstellung des »Sake« genannten Getränkes benutzten gequollenen, mit Pilzvegetation durchsetzten Reises) wandelt nach KELLNER, MORI und NAGASKA (783) Stärke in Dextrin und Maltose, sowie Maltose in Dextrose, ebenso Rohrzucker in Invertzucker um, aber Milchzucker und Inulin werden nicht angegriffen.

Stärke wird weiter durch in China gebräuchliche Fermente (784) und durch die Organismen der Kreide von Sens [BÉCHAMP (785)] umgewandelt.

Ueber die Rolle, welche Kohlensäure bei der Umwandlung von Stärke durch Speichel spielt s. EBSTEIN und C. SCHULZE (786).

Umwandlung der Stärke mit Malzferment (Diastase).

Stärke wird bekanntlich von Malz und Diastase leicht umgewandelt und gelöst, aber auch von vielen anderen »diastatisch« wirkenden Stoffen. So wirken wässrige Auszüge von Weizenmehl und nicht gekeimtem Getreide [REICHLER (787)], aber nach LINTNER und ECKHARDT (788) ist diese Wirkung gegenüber derjenigen von Malzauszug sehr schwach und auch etwas verschieden, so liegt das Temperaturoptimum für Malzauszug bei 50 bis 55°, für Gerstenauszug bei 45 bis 50°. (Die betreffenden Fermente werden wohl auch als Amylose, Maltose, Glucose, unterschieden).

Die Umwandlung in Maltose ist höchst unvollständig, indem stets viel Substanz daneben als verschiedene Dextrine bleibt, und man nimmt bekanntlich Spaltung der Stärke in verschiedene Produkte an.

In einer ganz neuen Abhandlung (779a) weisen BROWN und MORRIS darauf hin, dass das optische Verhalten und die Reductionskraft gegen FEHLING'sche Lösung in den aus Stärke mit Malz erhaltenen Flüssigkeiten stets einem Gemenge von Maltose und Dextrin von gleichbleibenden Eigenschaften entspricht. Nur wenn die Malzeinwirkung in der Kälte stattgefunden hat, ist

die Drehung geringer, und dies beruht darauf, dass die Maltose als »halbrotirende« Maltose auftritt. Setzt man Ammoniak (pag. 6) hinzu oder erwärmt man, so tritt die normal berechnete Rotation auf.

Die neuen Forschungen von LINTNER und DÜLL (789) haben ergeben, dass bei der Spaltung der Stärke mit Diastase nicht so viele Produkte entstehen, wie BROWN und MORRIS meinen, insbesondere existiren nach LINTNER und DÜLL keine Produkte von zwischen 200° und 140° specifischer Drehung, dafür aber kommt unter den Spaltungsprodukten neben hochzusammengesetzten und hochdrehenden Dextrinen, welche stets schon einmal die Gruppe $C_{12}H_{22}O_{11}$ enthalten, Isomaltose, $C_{12}H_{22}O_{11}$, vor, und diese ist nach SCHIFFERER (790) in dem Maltodextrin von HERZFELD, sowie von BROWN und MORRIS enthalten. Nach LINTNER und DÜLL ist die Stärke selbst ein hoch zusammengesetzter Complex einfacherer Gruppen. Sie zerfällt, indem sie in Wasser löslich wird, mit Wasser unter Druck, mit Säuren oder mit Diastase zuerst zu Amylodextrin und anderen Dextrinen, dann zu Isomaltose, Maltose, und endlich entsteht unter Umständen Dextrose (791) (s. pag. 740).

Wenn auch diese Umwandlung successiv vor sich geht, so werden doch nie alle Stärkemoleküle gleichzeitig in dies oder jenes Produkt umgewandelt, vielmehr werden einige bis zu dem ersten, andere zu den mittleren, wieder andere zu den Endprodukten zerlegt, so dass man in den Umwandlungsprodukten der Stärke stets Gemenge mehrerer der genannten Substanzen vor sich hat, und je nach den Umständen wiegt das eine oder das andere vor.

Gegenüber LINTNER und DÜLL halten SCHEIBLER und MITTELMEIER (792) an der Ansicht fest, dass es sehr zahlreiche, dextrinartige Körper geben muss, welche sich aus dem hoch zusammengesetzten Stärke-

molekül allmählich durch Abbau bilden. In der Stärke sind nach SCHEIBLER und MITTELMEIER viele Gruppen mit C_{12} vorhanden, welche durch Sauerstoff unter einander verbunden sind, und welche sich bei der Hydrolyse successiv ablösen, indem immer kleiner werdende Gruppen zurückbleiben, welche je einmal COH enthalten, folglich reducirend wirken, Phenylhydrazone bilden und als die verschiedenen Dextrine erscheinen (s. a. BROWN und MORRIS).

Sehr schwierig ist die Trennung der Einzelsubstanzen, und sie lässt sich bis jetzt nur durch systematisches Behandeln und Fällen mit Alkohol, sowie verschiedenen Gemischen von Alkohol und Wasser bewirken, indem man stets die optischen Eigenschaften, das Reductionsvermögen und (bei Isomaltose) den Schmelzpunkt des Osazons kontrollirt.

In der folgenden Einzelbeschreibung finden sich, wenn nichts anderes angegeben ist, die Mittheilungen von LINTNER und DÜLL.

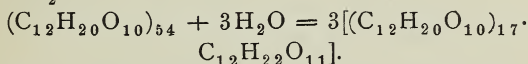
Lösliche Stärke betrachten LINTNER und DÜLL als Gemenge.

Amylodextrin. Nach LINTNER und DÜLL $(C_{12}H_{20}O_{10})_{54} = C_{648}H_{1080}O_{540}$, nach BROWN und MORRIS (793) $(C_{12}H_{20}O_{10})_6 \cdot C_{12}H_{22}O_{11} = C_{84}H_{142}O_{71}$.

Mit Diastase hergestellte 20proc. Stärkelösungen werden mit soviel Alkohol versetzt, dass 10proc. Lösungen mit 40% Alkohol entstehen, die gefällte Substanz wird stets abfiltrirt, wieder gelöst und auf dieselbe Weise ca. 8 Mal von neuem gefällt. Lockeres, weisses Pulver, in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser ausserordentlich löslich. Aus 20 bis 30proc. Lösungen kann es sich in Sphärokrystallen abscheiden. Dreht rechts, $(\alpha)_D = + 196°$ (LINTNER und DÜLL), $(\alpha)_j = + 206{\cdot}1°$ (BROWN und MORRIS; nach 24:21·73 wäre dies $(\alpha_D = + 186{\cdot}6)$. FEHLING'sche Lösung wird nicht reducirt. Jodjodkalium färbt es tiefblau.

Amylodextrin ist Hauptbestandtheil der »löslichen Stärke, des Amidulins« etc. Mit Benzoylchlorid und Natron liefert es nach KUENY (794) Mono- und Dibenzoat.

Erythrodextrin, $(C_{12}H_{20}O_{10})_{17} \cdot C_{12}H_{22}O_{11} = C_{216}H_{362}O_{181}$. 3 Mol. dieses Produktes entstehen nach LINTNER und DÜLL aus Amylodextrin unter Aufnahme von $3H_2O$

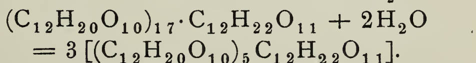


$$(C_{12}H_{20}O_{10})_{54} + 3H_2O = 3[(C_{12}H_{20}O_{10})_{17} \cdot C_{12}H_{22}O_{11}].$$

Mol.-Gew. gefunden 5786. Es wird aus etwas kräftiger, als bei Amylodextrin beschrieben, mit Diastase behandelter Stärke hergestellt, indem mit stärkerem oder schwächerem Alkohol einerseits Amylodextrin, andererseits Achroodextrin und Zucker beseitigt werden. In Wasser leicht, in heissem, 50proc. Alkohol kaum löslich. Aus heissen alkoholisch wässrigen Lösungen scheidet es sich in Sphärokrystallen ab. Jodreaction rein rothbraun. Dreht rechts, $(\alpha)_D = 196°$, $198{\cdot}7°$ [HUPPERT (795)]. Reducirt sehr wenig Kupferlösung (1 % der Reductionskraft der Maltose.) Geschmacklos. Mit Benzoylchlorid und Natron liefert es nach KUENY (794) Benzoate.

Nach MITTELMEIER (794a) existirten 2 Arten Erythrodextrin, von welchen eine schwerer löslich ist und allmählich in Scheibchen und Nädelchen krystallisirt.

Achroodextrin, $(C_{12}H_{20}O_{10})_5 C_{12}H_{22}O_{11} = C_{72}H_{122}O_{61}$. 3 Mol. dieses Produktes entstehen aus Erythrodextrin unter Aufnahme von $2H_2O$



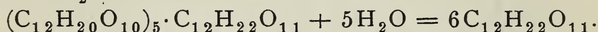
$$(C_{12}H_{20}O_{10})_{17} \cdot C_{12}H_{22}O_{11} + 2H_2O = 3[(C_{12}H_{20}O_{10})_5 C_{12}H_{22}O_{11}].$$

Mol.-Gew. kryoskopisch bestimmt zu 1963. Herstellung analog wie oben beschrieben. In Wasser sehr leicht, in 70proc. Alkohol kaum löslich. Bildet zerfliessliche Sphärokrystalle. Jod giebt keine Reaction. Dreht rechts, $(\alpha)_D = +192$. Reducirt soviel Kupfer, wie 10 %

seines Gewichtes an Maltose. Schmeckt sehr schwach süss.

Ein zweites Achroodextrin von $(\alpha)_D = + 184^{\circ}$ existirt nach LINTNER (779) ebenfalls.

Isomaltose, $C_{12}H_{22}O_{11}$ (s. pag. 183). 6 Mol. dieses Produktes entstehen aus Achroodextrin unter Aufnahme von $5 H_2O$



$$(C_{12}H_{20}O_{10})_5 \cdot C_{12}H_{22}O_{11} + 5 H_2O = 6 C_{12}H_{22}O_{11}.$$

Nach LINTNER und DÜLL sind in der Stärke und in den Dextrinen wahrscheinlich nicht Maltose-, sondern Isomaltosegruppen vorhanden.

Bei der industriellen Umwandlung der Stärke zum Zwecke der Herstellung von Spiritus setzt man nach EFFRONT (796) beim Maischen vortheilhaft etwas einer starken Säure, besonders von Fluorwasserstoffsäure oder noch besser von löslichen Fluoriden, wie Fluorammonium oder Fluorkalium, zu.

Durch die Fluorwasserstoffsäure wird die Wirkung der Diastase etwas und durch die Fluoride kaum geschädigt, wohl aber wird diejenige der Milchsäure-Bacillen und ähnlicher, schädlicher Pilzorganismen geschädigt oder vernichtet.

Man kann folglich bei etwas niedrigerer Temperatur als sonst üblich (bei 50 bis 55° oder auch weniger, statt 60 bis 65°) einmaischen, ohne Säurebildung fürchten zu müssen, und man erhält in den Brennereien nachher gute Ausbeute an Spiritus.

Zu 100 Cbcm. Malzinfusum oder Maische kann man bis 0·1 Grm. Fluorammonium oder Fluorkalium setzen, ohne die Diastasewirkung zu beeinträchtigen, und die Hefegährung soll durch geringe Mengen Fluorkalium (5·5 Milligrm. auf 100 Cbcm. Lösung) sogar günstig beeinflusst werden. Bei der Brennerei kann man nach MÄRCKER (797) bis 0·15 Grm. Fluorammonium per Kilo Maische anwenden.

Verschiedenes über Stärke und Dextrin.

In den Dextrinen sind nach SCHEIBLER und MITTELMEIER (799) Aldehyd-Gruppen CHO vorhanden, und so erklärt sich sehr einfach der Umstand, dass es bisher nicht hat durch Fällung mit Alkohol etc. glücken wollen, Dextrine herzustellen, welche gar keine Reductionskraft besitzen, und die Methode von WILEY, sowie BROWN und MORRIS, das Dextrin mit Cyanquecksilber und Alkali von Glycose zu befreien, hat nach SCHEIBLER und MITTELMEIER nicht Dextrin, sondern oxydirtes Dextrin geliefert, in welchem COH in COOH übergegangen ist.

SCHEIBLER und MITTELMEIER haben gefunden, dass Dextrin sich in Phenylhydrazin löst und Stickstoff aufnimmt (ca. 1%). Es bildet sich hierbei ein Hydrazon, beim Kochen mit mehr Phenylhydrazinacetat entsteht ein Dextrin-Osazon mit 1·63% Stickstoff. Es sind amorphe, schwach gelbe Pulver, welche die Eigenschaften des betreffenden Dextrins besitzen.

Mit Brom wird Dextrin zu einer sauer reagirenden, nicht mehr reducirenden Substanz oxydirt.

Mit Natriumamalgam wird Dextrin zu einer nicht reducirenden Substanz, zu einem Dextrit reducirt.

Diese nicht reducirenden Stoffe wirken nicht auf Phenylhydrazin und werden von Alkali nicht gelb gefärbt. Sie werden aber analog den Dextrinen von Säuren und von Diastase zu reducirenden Stoffen hydrolysirt.

Lösliche Stärke und Amylodextrin kann man nach MÖRNER und SJÖQVIST (800) mit Phosphorwolframsäure fällen.

Ueber die Frage der »Umwandlung von Kohlenhydrat, speciell der Stärke, in Fett« im thierischen Organismus hat SOSKIN (800a) eine recht vollständige Uebersicht gegeben, in welcher die bei der Ernährung

und Fütterung in Betracht kommenden Erscheinungen besprochen werden. Die Kohlenhydrate sind bei der Fettbildung hervorragend betheiligt [s. a. G. Kühn und Kellner (800b)].

Jodstärke.

Nach Mylius (s. Handb. I, pag. 181) ist zur Bildung von blauer Jodstärke ausser Jod etwas Jodwasserstoff oder Jodmetall nöthig, fehlen diese Verbindungen, so kommt das Blau nicht zum Vorschein. C. F. Roberts (801) bestätigt dies und führt u. a. an, dass es schwer ist, Jodlösung, ohne dass sich HJ bildet, zu bewahren.

Jodstärke wird nach Stocks (802) von Silbernitrat und -sulfat unter Bildung von Silberjodür und -jodat entfärbt. Dies sieht Roberts als Beweis für die Existenz von Jodwasserstoff in der blauen Jodstärke an. Trocken ist sie bei 100° beständig.

Nach Seyfert (803) ist Jodstärke $(C_{24}H_{40}O_{20})_6J_7$, und auf 100 Thle. Stärke kommen darin 22·865 Thle. Jod. Diese Zahlen sind mit überschüssiger Jodlösung erhalten.

Nach Rouvier (814) verbindet sich Stärke in verschiedenen Verhältnissen mit Jod. Setzt man zu einer mit Salmiak vermischten Stärkelösung so lange Jod, bis die Stärke ausgefällt ist, so braucht man so viel Jod, wie $(C_6H_{10}O_5)_8J$ entspricht, (100 Stärke : 9·8 Jod), setzt man mehr Jod hinzu, so wird mehr desselben gebunden, je nach den vorhandenen Mengen Jod, Stärke und Flüssigkeit verschieden, bis 19·6 $\frac{0}{0}$ als Maximum, und jedenfalls existiren verschiedene Verbindungen von Jod und Stärke. Jodwasserstoff oder Jodmetall sind nicht erforderlich. Auch Mylius (814b) glaubt, dass wenigstens zwei (u. a. eine braune) Verbindungen von Stärke mit Jod existiren.

In der allerneuesten Zeit erklärt Küster (814a) die Jodstärke für eine »Lösung von Jodjodkalium in nicht gelöster Stärke«. Die Jodstärke ist also keine chemische Verbindung, und hieraus erklärt sich, dass ihre Zusammensetzung nicht constant ist.

Eine durch Jod blau gefärbte Stärkelösung hält das Jod (und Jodkalium oder Jodwasserstoff) gelöst in den nicht ganz gelösten, sondern nur äusserst aufgeschwollenen und vertheilten Stärkepartikeln.

Die Zusammensetzung ist abhängig von der Concentration der umgebenden Flüssigkeit: je mehr Jod (und Jodkalium) die letztere enthält, desto mehr Jodprocente nimmt die Stärke auf, und umgekehrt. Man kann so (stets bei Gegenwart von überschüssigem Jod) Jodstärke von 11 bis 26·5 $\frac{0}{0}$ Jod erhalten, und es stellen sich bestimmte Relationen zwischen dem im Wasser und in der Stärke enthaltenen Jod ein.

Aus Lösungen von Jod in Chloroform nimmt feste Stärke kein Jod auf.

Weitere Literatur über Jodstärke s. (814b).

Andere Verbindungen der Stärke.

Mit den alkalischen Erden giebt die Stärke Verbindungen. Nach LINTNER (805) geben Barytwasser, Strontianwasser, Zuckerkalklösungen mit Stärkelösungen Niederschläge, und bei Gegenwart von Alkohol ist die Fällung vollständig. Die Zusammensetzung der Niederschläge ist nicht constant, und der Stärke-Kalk schwankt zwischen $C_6H_{10}O_5 \cdot CaO$ und $(C_6H_{10}O_5)_4 CaO$. Der Stärke-Baryt zwischen $(C_6H_{10}O_5)_2 Ba$ und $(C_6H_{10}O_5)_8 BaO$. VON ASBOTH hielt dagegen den aus Stärke, Barytwasser und Alkohol erhaltenen Niederschlag für constant zusammengesetzt (Handb. I, pag. 187).

Mit Kupferoxyd-Ammoniaklösung giebt Stärke nach GUIGNET (806) eine blaue Verbindung.

Ueber Nitrostärke s. (807).

Analytische Bestimmung der Stärke.

Die exakte quantitative Bestimmung der Stärke in Vegetabilien bietet nach wie vor grosse Schwierigkeiten, und MÄRCKER (808) sagt z. B.: »Eine zuverlässige Methode der direkten Stärkebestimmung giebt es noch nicht, wenngleich deren bereits mehrere vorgeschlagen sind.«

Meistens wird die Stärke durch Einwirkung von Fermenten oder Säuren in Lösung gebracht und direkt polarisirt oder aber gewöhnlicher durch Kochen mit

Säure in Glucose umgewandelt, letztere mit FEHLING-scher Lösung quantitativ bestimmt und auf Stärke umgerechnet, oder aber die Stärke wird mittelst Jod oder Baryt bestimmt.

Hier ist zuerst zu bemerken, dass drei Schwierigkeiten noch nicht ganz besiegt sind, erstens der Umstand, dass bei den Lösungsoperationen sich etwas Cellulose mit auflöst und nachher die Glucose und Stärke vermehrt, zweitens, dass etwa vorhandene Rohrzucker, Glucose, Dextrin etc. sich mit auflösen und als Glycose erscheinen, und drittens, dass etwa vorhandene Pentosen oder Pentosane auch mit als Glucose oder Stärke bestimmt werden können.

Wenn auch die Mitbestimmung von Rohrzucker oder von Stoffen, welche mit Malz in gährungsfähige Zuckerarten übergehen, für Stärkebestimmungen in den für Spiritusbereitung bestimmten Materialien wenig Nachtheil hat, da ja der »Stärkewerth« der Kartoffeln oder des Getreides zu ermitteln ist, so ist dies in anderen Fällen doch sehr zu beachten, und das Mitlösen von Pentosen und Bestimmen und Rechnen derselben als Stärke ist sowohl wegen der Nichtvergährbarkeit der Pentosen als auch wegen des zweifelhaften Nährwerthes der Pentosane beim Bestimmen der Stärke stets zu beachten.

Neuerdings hat STONE (809) eine Reihe von Stärkebestimmungsmethoden unter einander verglichen, auf die eben berührten Punkte untersucht und gefunden, dass die Anwendung von Säuren bei Materialien, welche Pentosen enthalten, unterbleiben muss, da letztere aufgelöst werden. Besser ist, Malzinfusum zum Auflösen der Stärke anzuwenden, da dieses nach STONE die Pentosane nicht löst.

Folgendes möge über die Ausführung verschiedener Methoden gebracht werden. Stets muss man dafür sorgen, dass die Materialien für die Untersuchung sehr fein ge-

mahlen sind, damit alle Stärke sich lösen kann [Märcker (808)].

Hönig (810) sucht die gleichzeitige Lösung von Cellulose durch Anwendung von Glycerin als Lösungsmittel für Stärke zu vermeiden. Er erhitzt die Vegetabilien mit Glycerin auf 210°, löst hierdurch die Stärke mit den übrigen löslichen Produkten, schlägt dann Stärke und etwas mit in Lösung gegangene Cellulose mit Alkohol und Aether nieder, und trennt hiervon die Stärke mit Wasser.

2 Grm. Substanz werden in einem grossen, in einer Flasche mit concentrirter Schwefelsäure stehenden Probirglase mit 60 Cbcm. Glycerin übergossen, worauf der Apparat erhitzt wird, bis ein in das Glycerin getauchtes Thermometer auf 210° steigt. Nach theilweisem Abkühlen wird die Glycerinlösung in 200 Cbcm. Alkohol gegossen, mit höchstens 50 Cbcm. Wasser nachgewaschen, mit ca. $\frac{1}{5}$ Volum Aether vermischt; hierdurch schlägt sich die Stärke mit der Cellulose nieder, während Zucker, Eiweissstoffe etc. resp. ihre Zersetzungsprodukte gelöst bleiben. Der Niederschlag wird abfiltrirt, mit Wasser gekocht, wobei lösliche Stärke und Dextrin in Lösung gehen, die Cellulose dagegen zurückbleibt. Die Lösung wird dann durch Erhitzen mit Salzsäure verzuckert, die entstandene Dextrose mit alkalischer Kupferlösung bestimmt und auf Stärke berechnet. Statt des Schwefelsäure-Erhitzungsapparates benützt man nach Süringar und Tollens (persönliche Mittheilung) einfacher und mit viel grösserer Sicherheit vor Unglücksfällen ein Mantelrohr, in welchem man Naphtalin im Sieden erhält.

Leclerc (811) gründet seine Methode auf die Eigenschaft der Stärke, sich beim Erhitzen mit neutraler concentrirter Chlorzinklösung aufzulösen, während Cellulose nicht mit in Lösung gehen soll. Die gelöste Stärke nebst Dextrin wird dann mit Alkohol gefällt und gewogen, während Zuckerarten etc. in Lösung geblieben sind.

Die Chlorzinklösung von 1·43 bis 1·45 spec. Gew. wird durch Lösen von Zink in Salzsäure, Entfärben mit übermangansaurem Kali und Digeriren mit Zinkoxyd bereitet.

Baudry (812) bestimmt Stärke auf die Weise, dass er dieselbe mit Wasser und Benzoësäure oder Salicylsäure kocht, wobei sich die Stärke völlig löst und lösliche Stärke oder Dextrin giebt. Durch Polarisation wird dann die Drehung bestimmt und hieraus die Stärke berechnet.

Aus den für die Zuckerpolarisationsapparate der Praxis bestimmten Angaben des Verf. scheint hervorzugehen, dass er für die auf diese Weise gelöste Stärke eine specifische Drehung $(\alpha)_D = + 200°$ annimmt.

Auch für die Bestimmung der Stärke in Kartoffeln soll die (jedenfalls recht einfache) Methode brauchbar sein, doch äussert Saare (813) Bedenken. Deltour (814) giebt nähere Vorschriften über die Methode und ihre Anwendung auf Kartoffeln.

Guichard (815) erhitzt die Stärke haltende Substanz mit Salpetersäure von 36° B., welche auf $\frac{1}{10}$ verdünnt ist, am Rückflusskühler eine Stunde lang zum Kochen. Man erhält eine durch die gelösten Proteïnstoffe gelb gefärbte Lösung, welche sich aber mit Kohle leicht entfärben lässt.

Um die Auflösung der Cellulose zu verhindern, kann man auch erst zu der zu analysirenden Substanz (5 Grm.) 90 Cbcm. Oxalsäurelösung geben, eine Viertelstunde kochen, 10 Cbcm. concentrirte Salpetersäure zugeben, filtriren und dann erst die eigentliche Verzuckerung durch einstündiges Kochen ausführen. Nachher polarisirt man die entstandene Glycose und rechnet auf Stärke um.

Siehe ferner Mittheilungen von Schreib (816).

Seyfert (803) bestimmt die Stärke, indem er (s. Girard) mit überschüssiger Jodlösung versetzt, das nicht in die Jodstärke gegangene Jod bestimmt und so erfährt, wieviel Jod gebunden wurde. Durch Multiplikation des gebundenen Jods mit 4·37 erhält man die

Stärke. Es differirt dies von der von GIRARD angegebenen Zahl $\frac{1}{0{\cdot}157} = 6{\cdot}37$ (Handb. I, pag. 186).

Die v. ASBOTH'sche (817) Methode der Stärkebestimmung mittelst Baryt wird von LINTNER (818) und von MONHEIM (819) für ungenau erklärt, von v. MILKOWSKI (820) dagegen für brauchbar. STONE (809) fand sie für reine Stärke brauchbar. S. a. v. ASBOTH. Eine andere Baryt-Alkohol-Methode hat SPENCE (818) angegeben.

Eine auf colorimetrischer Bestimmung beruhende Methode zur Ermittelung des Gehaltes an Stärke in vegetabilischen Stoffen ist ganz neuerdings von M. DENNSTADT und F. VOIGTLÄNDER (persönliche Mittheilung) gegeben worden:

Man kocht die 0·5 Grm. Trockensubstanz entsprechende Menge der zu untersuchenden Substanz und ebenso die 0·5 Grm. Trockensubstanz entsprechende Menge einer der Zusammensetzung nach bekannten reinen Stärke derselben Art mit je 1 Liter Wasser eine Stunde lang, füllt nach dem Abkühlen beide Lösungen zu 1000 Cbcm. auf, verdünnt 5 Cbcm. der Stärkelösung in einem kleinen Messcylinder zu 100 Cbcm. und färbt mit einigen Tropfen Jodjodkaliumlösung blau. Jetzt verdünnt man in einer Reihe von gleichen Messcylindern je 5 Cbcm. der anderen Lösung mit Wasser und Jodlösung so lange, bis eine blaue Nuance, welche derjenigen der Stärkelösung gleich ist, entstanden ist.

Man liest in den Cubikcentimetern unmittelbar Procente in der Trockensubstanz ab. Es ist aus einer grösseren Zahl von Bestimmungen der Durchschnitt zu nehmen. Um zuverlässige Resultate und namentlich reine Färbungen zu erhalten, ist eine Reihe einfacher, aber genau innezuhaltender Vorsichtsmaassregeln nöthig.

Diese leicht und schnell auszuführende Methode bietet den Vortheil, dass nur Stärke und nicht zugleich andere etwa mitgelöste Kohlenhydrate bestimmt werden.

Glycogen, $C_6H_{10}O_5$ oder $C_{36}H_{62}O_{31}$ (s. Handb. I, pag. 192).

Glycogen fanden KÜLZ und seine Mitarbeiter an vielen Stellen (s. u.). Glycogen fand HUPPERT (822) regelmässig in sehr geringer Menge im Blut, und etwas mehr im Eiter. Wahrscheinlich ist es in deren Leucocythen enthalten. Im Eiter fanden es ebenfalls SALOMON, KÜHNE, JAFFE (823), CRAMER (824). Letzterer bestimmte das Glycogen im Knorpel, Gehirn, Muskeln etc.

Nach KEMMERICH (825) hält südamerikanischer Fleischextrakt 1 bis 1·5 % Glycogen.

In der Leber von neugeborenen Hunden ist nach DEMANT (826) viel Glycogen (bis 11 %) vorhanden.

H. GIRARD (827) giebt eine Tabelle über den von ihm gefundenen Gehalt an Zucker und Glycogen in Stücken derselben Leber zu verschiedenen Zeiten nach dem Tode, z. B.

	10 Minuten		24 Stunden		48 Stunden	
	Zucker	Glycog.	Zucker	Glycog.	Zucker	Glycog.
Kaninchenleber .	0·75 %	9·56 %	3·58 %	6·35 %	3·85 %	4·28 %

Ueber das Glycogen vieler Organe, von Embryonen u. s. w., hat SAAKE Angaben gebracht (828).

Ganz frische Herzmuskelsubstanz von Hunden hält nach BORUTTAU (829) 0·25 bis 0·5 % Glycogen.

Sehr viele Angaben über den Glycogengehalt verschiedener Stoffe lieferten ferner KÜLZ (830) und seine Mitarbeiter.

Nach KAUFMANN (830a) hält das Blut gesunder Thiere stets kleine Mengen Glycogen (im Maximum 25 Milligrm. im Liter Blut); im Liter Blut von durch

Pankreasexstirpirung diabetisch gemachten Thieren ist dagegen bis 500 Milligrm. Glycogen vorhanden.

Zur vollständigen Extraction des Glycogens aus Leber, Muskeln etc. ist nach KÜLZ (830) Auskochen der zerkleinerten Organe mit verdünnter Kalilauge erforderlich (LUCHSINGER), wozu von KÜLZ genaue Angaben gebracht werden.

Wie in vielen Pilzen ist von ERRERA mittelst der Jodreaction auch in der Hefe Glycogen gefunden, und nach LAURENT (831) speichert es sich bei guter Ernährung der Hefe in letzterer auf. CREMER (832) isolirte es aus der Hefe.

Ueber die Bildung von Glycogen in der Leber haben Viele gearbeitet, und es scheint bewiesen, dass nicht nur (wenigstens höchst wahrscheinlicherweise) nach Eingabe von Eiweiss [KÜLZ (833)], sondern auch bei Eingabe von Stärke, Rohrzucker, Glucose (Dextrose) und Fructose (Lävulose) sich beträchtliche Mengen Glycogen in der Leber ablagern [S. besonders C. VOIT (834) CREMER (835), MINKOWSKI (836), KÜLZ (830, 833)].

Theilweise sind diese Versuche mit Carenz-Thieren, d. h. Kaninchen oder Hunden, bei welchen durch längeres Hungern das natürliche Leber-Glycogen ganz oder fast ganz verzehrt war, oder nach vorheriger Eingabe von Phloridzin, welches Verringerung oder Verschwinden des Leber-Glycogens bewirkt, angestellt.

Rohrzucker, Raffinose, Maltose, Isomaltose bewirken starke Glycogenablagerung. Milchzucker und Galactose bewirken jedenfalls viel geringere Glycogenbildung, vielleicht nur durch Ersparung von sonst zerstört werdendem Zucker [F. VOIT (837)]. Mannose bewirkt nach CREMER deutliche Glycogenbildung.

Die Pentosen (Arabinose und Xylose), sowie Rhamnose bewirken nach CREMER (838) bei Carenz-Kaninchen und -Hühnern eine geringe Ablagerung von Glycogen, nach FRENTZEL (839) dagegen bewirkt bei

Kaninchen, welche durch Strychnineingabe glycogenfrei gemacht waren, Xylose keine Glycogenablagerung.

Ferner ist anzuführen, dass auch Stoffe, welche nicht zu den eigentlichen Zuckerarten zu rechnen sind, durch »Ersparung oder Schützung« Vermehrung des Glycogens der Carenz-Leber bewirken können, so Glycerin, Erythrit, Mannit, Inosit, Quercit, Dulcit, Dextronsäure, Glucuronsäure, Zuckersäure, Schleimsäure, weinsaures Natrium etc. [Külz (840)], besonders nach Nebelthau (841) auch ganz andere Stoffe wie Paraldehyd, Ammoniaksalze, Asparagin etc.

Das Glycogen scheint sich aus dem Kohlenhydrat der Nahrung in Leber und Muskeln vorübergehend »aufzuspeichern«, um später vermöge der Fermente des Organismus nach Bedarf allmählich sich hydrolytisch wieder zu lösen und nachher der endgültigen Zersetzung zu verfallen.

Das Mol.-Gew. von Glycogen deutet nach Sabanejeff (842) auf die Formel $10C_6H_{10}O_5$. Die spec. Drehung von Glycogen fand Huppert (822) aus der Concentration der durch Hydrolyse mit Schwefel- oder Salzsäure entstandenen Glucoselösung $(\alpha)_D = + 196{\cdot}63°$. Cramer (824) fand $(\alpha)_D = + 200{\cdot}2°$, Fränkel (843) fand $(\alpha)_D = + 197{\cdot}9°$.

Glycogen kann man in salzsaurer Lösung mit Phosphorwolframsäure fällen [Huppert (822)].

Mit Benzoylchlorid und Natron liefert Glycogen nach Panormow (826) Glycogen-Dibenzoat vom Schmp. 195°.

Glycogen liefert mit Speichel sowie mit Pankreas je nach der Art des Speichels oder der Quantität des Fermentes Isomaltose, Maltose oder bei Gegenwart von viel Ferment auch Dextrose, welche als Osazone isolirt worden sind [s. bes. Külz und Vogel (845)].

Auch bei Einwirkung von Diastase auf Glycogen haben Külz und Vogel Isomaltose isolirt, ebenso Cremer (846) bei der Einwirkung von Oxalsäure.

Bei den Umwandlungen des Glycogens mit diastatischen Fermenten muss die Flüssigkeit neutral oder schwach alkalisch sein, stärkerer Gehalt an kohlensaurem Natron, z. B. 1%, hindert die Umwandlung des Glycogens, Durchleiten von Kohlensäure stellt sie dann wieder her. Sind die Lösungen neutral oder säuerlich, so hindert die Kohlensäure die Glycogenumwandlung nach Art von schwachen Säuren [Ebstein und C. Schulze (847)].

Glycogen wird durch Hefe nicht zersetzt, und die Gegenwart von Glycogen in dünnen Traubenzuckerlösungen scheint der Gährung etwas hinderlich zu sein [Koch und Hosaeus (848)].

3. **Dextran,** $C_6H_{10}O_5$ (Handb. I, pag. 190).

Bei der schleimigen Gährung mit Hilfe von 2 Arten von *Bacillus viscosus* erhielt Kramer (849) aus Rohrzucker das Dextran von $(\alpha)_D = +195°$.

Dieses quillt in Wasser nur auf, löst sich dagegen in Alkalien unter Gelbfärbung und Bildung von Verbindungen. Aus diesen wieder durch Säure und Alkohol freigemacht, ist es in Wasser löslich. (S. a. Gummi aus Hefe.)

Daeumichen (853) stellte aus »Froschlaichpilz«, welcher in Osmosezucker gewachsen war, Dextran, und von letzterem einige Derivate her.

Das Dextran gab beim Oxydiren mit Salpetersäure keine Schleimsäure.

Eine Kaliumverbindung mit 4 bis 5% K wird aus Dextranlösung mit Kalilauge durch Alkohol gefällt.

Dextran-Triacetat, $C_6H_7O_2(C_2H_3O_2)_3$ mit Essigsäure-Anhydrid und Natriumacetat erhalten. Amorph.

Dextran-Tribenzoat, $C_6H_7O_2(C_7H_5O_2)_3$ mit Benzoylchlorid und Natronlauge zu erhalten. Amorphes Pulver.

4. Paradextran, Paraisodextran, Pachimose.

α) Paradextran, $C_6H_{10}O_5$.

Ein aus Pilzen *(Boletus edulis)* von Winterstein (854) erhaltenes Kohlenhydrat, welches wohl zu den Hemi-Cellulosen gerechnet werden muss. Man erhält es durch Kochen der vorher mit verdünntem Kali, Alkohol etc. von anderen Stoffen befreiten Pilze mit $2\frac{1}{2}$ proc. Schwefelsäure in gallertartiger Lösung, woraus es mit Alkohol gefällt wird.

Mit erst concentrirterer, dann verdünnter Schwefelsäure liefert es beim Kochen Dextrose.

β) Paraisodextran.

Aus *Polyporus betulinus* erhielt Winterstein (854a) ein dem Paradextran sehr ähnliches Kohlenhydrat, $C_6H_{10}O_5$, indem er die vorher mit Ammoniak von Proteïnstoffen befreiten Pilze mit kalter 6 proc. Natronlauge digerirte. Aus der alkalischen Lösung fällen Kohlensäure, verdünnte Säuren oder auch verschiedene Salze gallertförmig die Substanz, welche Winterstein Paraisodextran nennt.

Das Paraisodextran wird von concentrirter Schwefelsäure mit Jod blau gefärbt.

Es löst sich in Alkalien und dreht dann rechts; $(\alpha)_D = + 240°$. Bei der Hydrolyse liefert es d-Glucose.

γ) Pachymose.

Ein von Champion (854b) aus *Pachyma pinctorum* oder *Fouh-ling* aus China hergestellter Stoff, welcher nach Pellet (854c) die Formel $C_{10}H_{24}O_{14}$ besitzt.

Sie ist von Winterstein (854a) neuerdings näher untersucht. Sie wird wie das Paraisodextran hergestellt. Die Zusammensetzung ist nach Winterstein nahezu diejenige einer (polymeren) Glycose (C 41·07 %, H 7·00 %). Schwefelsäure und Jod geben keine Blaufärbung.

Scheint optisch inaktiv zu sein, liefert bei der Hydrolyse d-Glucose, welche in das bei 202° schmelzende Osazon und in Zuckersäure übergeführt wurde.

Mit concentrirter Salpetersäure liefert Pachymose ein explodirendes Produkt. [S. a. KELLER, sowie HUSEMANN (854d).]

5. **Hydrocellulose**, (Handb. I, pag. 229).

Zu den Glucosanen müssen auch die aus Cellulose mit Schwefelsäure, Alkalien und verschiedenen scharfen Agentien, so mit chlorsaurem Kali und Säuren entstehenden, in verdünnter Natronlauge löslichen Modifikationen der Cellulose gerechnet werden.

Diese sind wohl der Hydrocellulose GIRARD's wenigstens sehr nahestehend, sie wurden von HOFFMEISTER »Cellulosegummi« genannt und werden von E. SCHULZE zu den »Hemicellosen« (s. d.) gerechnet.

6. **Gummi aus Honig.**

Ein rechtsdrehendes, der Gährung widerstehendes Gummi ist nach VON RAUMER (879) häufig im Bienenhonig enthalten, $(\alpha)_D = + 59$ bis 68°. Beim Erwärmen mit verdünnten Säuren vermindert es seine Drehung und erlangt Gährfähigkeit.

Mannan.

Paramannan. Seminin.

In vielen Samenarten ist neben anderen Kohlenhydraten oder anstatt derselben (Inulin, Amyloïd, Stärke) als Reservestoff für die Keimpflanzen ein Kohlenhydrat vorhanden, welches bei der Hydrolyse Mannose oder Seminose liefert und von REISS Seminin oder Reserve-Cellulose genannt wurde. Jetzt ist der Name Mannan oder wegen der Schwerlöslichkeit Paramannan vorzuziehen.

Besonders in den Steinnüssen (*Phytelephas macrocarpa*) ist sehr viel in Wasser und Alkohol unlösliches Paramannan oder Seminin enthalten, welches sich in fast concentrirter Schwefelsäure löst, und auch beim Kochen der Steinnüsse mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure hydrolytisch gelöst wird.

500 Grm. gemahlene, vorher mit Wasser ausgekochte und dann getrocknete Steinnussspähne werden nach Reiss (873) mit 500 Grm. 70proc. Schwefelsäure gemischt; nach 24 Stunden wird 1 Liter Wasser hinzugesetzt und filtrirt. Wenig Alkohol schlägt aus dieser linksdrehenden Flüssigkeit Verunreinigungen, mehr Alkohol mit Aether das Paramannan nieder, welches ausgewaschen und dann getrocknet wird. Weisses Pulver; es quillt in Wasser und löst sich unvollständig. 2proc. Schwefelsäure wandelt es beim Kochen hydrolytisch in Mannose um.

Das Paramannan ist in vielen anderen Samen von harter, hornartiger Beschaffenheit enthalten, so in den Dattelkernen, Kaffeebohnen, den Samen von *Chamaerops humilis*, *Allium Cepa*, *Asparagus off.*, *Iris pseudacorus*, *Foeniculum off.*, *Strychnos Nux vomica*, denn alle diese Samen liefern bei der Hydrolyse Mannose.

Keimpflanzen aus Datteln und anderen Pflanzen liefern dagegen keine Mannose.

Mannan ist ferner im Salepschleim enthalten, denn man erhält aus diesem durch Hydrolyse Mannose [Gans und Tollens (874), E. Fischer und Hirschberger (875)]. Ferner fand E. Schulze (876, 877), dass die sogen. Cellulose aus Kaffeebohnen, Cocos- und Sesamkuchen beim Aufschliessen mit Schwefelsäure noch Mannose liefert, und dass sie also Paramannan enthält. Es ist somit Paramannan oder aber Mannose-Cellulose in diesen Samen enthalten.

Mannan hat Voswinkel (878) im Mutterkorn gefunden, er hält es für identisch mit Dragendorff's Sklerotinsäure und Skleromucin.

Als weiche Masse findet sich Mannan nach Loew und Ishii (746a) in den Samen von *Diospyros kaki,* sowie nach Loew und Tsuji (746a) in der Wurzel von *Conophallus konnjaku.*

Ein Fehling'sche Lösung reducirender Stoff (Glucose?) wird nach Loew und Ishii (746a) bei der Hydrolyse von pflanzlichem Mucin aus der Yamwurzel gebildet.

3. Mannanhaltiges Gummi aus Hefe.

Hefe färbt sich mit Jodlösung rothbraun, und Errera, Laurent und Cremer nehmen an, dass ein Gehalt an Glycogen die Ursache dieser Färbung sei (s. Glycogen).

Cremer fand $(\alpha)_D = + 198{\cdot}9°$ für das Hefe-Glycogen.

Aus Hefe ist durch Auskochen mit Kalk und Wasser Gummi gewonnen worden, welches Wegner (850) für dasselbe Dextran, welches aus »Froschlaichpilz« zu erhalten ist (s. Handb. I, pag. 190), erklärt; $(\alpha)_D = + 285{\cdot}7°$.

Dagegen erhielt Hessenland (851) ein rechts drehendes »Hefegummi«, welches von Dextran verschieden ist, durch Auskochen von unter- sowohl als obergähriger Hefe mit Kalk und Wasser.

Alkohol fällt dasselbe aus der mit Oxalsäure von Kalk befreiten Flüssigkeit; $(\alpha)_D = + 98$ bis $99{\cdot}5°$.

Phenylhydrazin reagirt nicht, Fehling'sche Lösung wird nicht reducirt, giebt aber einen blauen Niederschlag, $(C_6H_{10}O_5)_2 CuO, H_2O$.

Trinitrat, $C_6H_7O_2(NO_3)_3$, entsteht mit salpetriger Schwefelsäure.

Triacetat, $C_6H_7O_2(C_2H_3O_2)_3$, entsteht mit Acetanhydrid und essigsaurem Natron.

Mit Salpetersäure entsteht sehr wenig Zuckersäure, wohl aber Manno-Zuckersäure.

Hydrolyse mit verdünnter Schwefelsäure lieferte der Hauptsache nach Mannose, ferner etwas Pentose (Furfurol durch Salzsäuredestillation).

Vielleicht das gleiche rechtsdrehende »Hefegummi« von $(\alpha)_D = + 90{\cdot}1^\circ$ erhielt SALKOWSKI (852), als er stärkefreie Presshefe mit Kalilösung kochte, das Ungelöste durch Absitzenlassen entfernte und die klare Lösung mit FEHLING'scher Kupferlösung auf dem Wasserbade kochte. Hierdurch wird eine Gummi-Kupferverbindung amorph gefällt. Man nimmt den Klumpen heraus, spült ihn gut ab und löst in wenig Salzsäure. Alkohol fällt das Gummi dann aus, und Wiederlösen in Wasser, Filtriren und Fällen mit Alkohol vollendet die Reinigung.

Durch Hydrolyse entsteht reducirende, gährende Glycose von geringer Rechtsdrehung, Pentose entsteht nicht hierbei.

Eine linksdrehende Glycose hat SALKOWSKI aus Hefe mit Chloroform Wasser erhalten.

Galactane (Handb. I, pag. 208).

β-Galactan, $nC_{12}H_{22}O_{11}$. Lupeose.

Das β-Galactan aus Lupinensamen haben E. SCHULZE (868), sowie SCHULZE, STEIGER und MAXWELL (869) untersucht. Es wurde aus einem mit Gerbsäure, Bleizucker, Phosphorwolframsäure gereinigten wässrigen Extracte durch Fällen des Syrups mit Alkohol bereitet. Weisses, amorphes, in Wasser sehr leicht lösliches Pulver, welches bei 100° im Wasserstoffstrom ohne sich zu bräunen, Wasser verliert und dann Zahlen für $C_{12}H_{22}O_{11}$ giebt. Dreht rechts, $(\alpha)_D = + 138^\circ$.

Beim Invertiren, welches nur langsam vor sich geht, entsteht erst Lävulose, und bei längerem Erhitzen Galactose und vielleicht noch eine andere Glycose (weder Glucose, noch Mannose, noch eine Pentose), und es scheint nach den früheren Versuchen, dass die

Hälfte des β-Galactans aus einer Galactose-Gruppe besteht.

Mit Strontiumhydroxyd kann man die Lupeose ausfällen, dies ist ein Unterschied von der sehr ähnlichen Stachyose.

Die Lupeose scheint eine Zuckerart zu sein, freilich von ziemlich hohem Molekular-Gewicht, etwa $C_{24}H_{44}O_{22}$ oder $C_{36}H_{66}O_{33}$.

Aehnliche Stoffe sind in den Samen der Wicke, Erbse, Ackerbohne enthalten [Maxwell (870)].

Aus verschiedenen Eiweissstoffen, so Muskeln, Hühnereiweiss, hat Pavy (282a) durch Behandeln erst mit Kali, dann mit verdünnter Säure neuerdings nicht nur reducirende Stoffe, sondern auch mit Phenylhydrazin krystallisirte Osazone von circa 189 bis 190° Schmp. erhalten, welche er für Glycosazon oder eher Galactosazon hält. Auch bei der Pepsinverdauung erhält man nach Pavy Substanzen, welche Osazone liefern. Es sind mikroskopische Abbildungen der Osazone beigefügt.

Paragalactan.

Paragalactoaraban. Diese Substanz ist in Lupinensamen, sowohl im Korn als auch in den Schalen, enthalten und findet sich in dem Rückstande von mit Aether und mit sehr verdünnter Kalilauge, (wodurch β-Galactan und andere Stoffe entfernt werden) extrahirten geschälten Lupinensamen (868).

Wenn man obigen Rückstand mit $1\frac{1}{2}$proc. Schwefelsäure kocht, so löst sich das Paragalactan, und man erhält Galactose und einen höher drehenden Zucker, welcher wahrscheinlich Arabinose ist.

Nach Schulze ist also in dem Lupinenrückstande ein Kohlenhydrat, welches aus Galactan und Araban in Verbindung oder als Gemenge besteht, und zwar in schwerlöslicher Form oder als Hemi-Cellulose, und Schulze nennt es Paragalactoaraban.

Aehnliche schwer lösliche Paragalactane sind auf gleiche Weise von MAXWELL (871) in Wicken, Bohnen, Erbsen, Sojabohnen gefunden, sie geben bei der Hydrolyse Galactose und daneben niedriger drehende Glycosen.

Amyloïd (Handb. I, pag. 223).

Diese in den Samen von *Tropaeolum majus*, *Paeonia Impatiens* enthaltene, mit Jod sich blau färbende Substanz hat WINTERSTEIN (872) aus vorher durch Extraction mit Aether, Alkohol, Ammoniak, 1 proc. Natronlauge gereinigten, gepulverten Tropaeolum-Samen durch Auskochen mit Wasser und Fällen mit Alkohol hergestellt. Es löst sich in Wasser zu einer schleimigen Flüssigkeit. Es giebt manche Reactionen der Stärke; es färbt mit Jod sich lebhaft blau, es dreht rechts, $(\alpha)_D = +93{\cdot}5°$. Diastase greift es nicht an. Kupferoxyd-Ammoniak löst es. Salpetersäure und chlorsaures Kali zerstören es.

Verdünnte Salpetersäure liefert Schleimsäure. Kochen mit verdünnten Säuren liefert Galactose und wahrscheinlich Xylose neben wenig Dextrose. Mannose entsteht hierbei nicht [REISS (873)]. Amyloïd gehört folglich nicht zu den Stärkederivaten.

Lävulane.

1. Fructosin.

Lävulosin. Ein durch Schmelzen von Lävulose bei 100° mit sehr wenig verdünnter Salzsäure von WOHL (855) erhaltenes amorphes Produkt, welches weniger dreht und weniger reducirend wirkt als Lävulose, und welches beim Erhitzen mit grösseren Mengen schwacher Salzsäure wenigstens theilweise in Lävulose zurückverwandelt wird. Es entsteht nach WOHL stets in gewisser Menge beim Hydrolysiren von Inulin (s. Reversion).

2. Lävulan.

Das von v. Lippmann (856) hergestellte Lävulan (Handb. I, pag. 207) lieferte bei erneuter Untersuchung keine Schleimsäure.

3. Inulin, seine Derivate und Begleiter.

Die Herstellung von Inulin aus Georginen- oder Dahlienknollen geschieht am einfachsten, indem man die Knollen zerreibt, presst, dann den Rückstand mit etwas Wasser und einer kleinen Menge präcipitirtem kohlensauren Kalk aufkocht und auspresst. Die vereinigten Flüssigkeiten werden einmal mit etwas kohlensaurem Kalk aufgekocht, halb erkaltet mit Bleiessig vermischt, so lange ein Niederschlag erscheint, filtrirt, dann mit Schwefelwasserstoff behandelt, wieder filtrirt, mit Ammoniak neutralisirt, auf die Hälfte eingedampft, mit gleichem Volum Alkohol versetzt.

In 1 bis 2 Tagen scheidet sich das Inulin ab, man sammelt und presst es und erhält es durch nochmaliges heisses Auflösen mit etwas Blutkohle in ca. dem 8fachen an Wasser, Filtriren durch den Warmwassertrichter, Vermischen des Filtrats mit gleichen Theilen Alkohols, Absaugen des nach 1 bis 2 Tagen gefällten Inulins mit der Luftpumpe unter Nachwaschen erst mit schwachem, dann mit stärkerem Alkohol, endlich mit Aether, schwaches Pressen und Trocknen über Schwefelsäure schneeweiss, porös und rein (Tollens).

Die Formel des Inulins ist nach Brown und Morris' (857) Gefrierversuchen $(C_{12}H_{22}O_{11})_2\ (C_{12}H_{20}O_{10})_4 = C_{72}H_{124}O_{62}$ (s. w. unten). Nach Düll und Lintner (857a) ist Inulin wahrscheinlich $(C_6H_{10}O_5)_{18} + H_2O$.

Inulin geht mit Säuren hydrolytisch leicht in andere Produkte und zuletzt in Lävulose (d-Fructose) über. Oxalsäure wandelt in verdünnter Lösung Inulin in Lävulose um; Zwischenprodukte entstehen hierbei nicht, und Düll und Lintner (857a) glauben, dass die mit anderen Säuren erhaltenen amorphen Nebenprodukte Reversionsprodukte seien.

Bei stärkerer Einwirkung von Oxalsäure entsteht ein durch Ausschütteln mit Aether gewinnbarer, doppelt so stark als Lävulose reducirender krystallisirter Körper

$C_6H_6O_3$, welcher oberhalb 115° schmilzt. Dieser geht bei weiterer Einwirkung in Lävulinsäure über.

Nach TANRET (858) ist das bisher bekannte Inulin nicht rein; es enthält nach ihm noch etwas von den sehr ähnlichen Substanzen, welche mit ihm vorkommen (Pseudo-Inulin und Inulëin).

Zur Reinigung benutzt TANRET die Eigenschaft des Inulins, von kaltem Barytwasser gefällt zu werden. Er reinigt den Saft von Topinambur-Knollen oder eine Abkochung der Wurzeln von Inula Helenium durch Ausfällen mit $\frac{1}{10}$ Mol. Bleiessig, fällt aus dem Filtrat das Blei mit Schwefelsäure und aus dem Filtrat das Inulin mit etwas der Begleiter mittelst Barytwassers; das Filtrat hiervon giebt auf Zusatz von Alkohol Niederschläge, in welchen hauptsächlich die Begleiter sind.

Die Niederschläge werden mit Kohlensäure zersetzt, und die Fällungen werden wiederholt, bis die Substanzen getrennt sind. Zuletzt wird das Inulin durch Alkohol aus seiner Lösung gefällt, mit Alkohol gewaschen und getrocknet.

Es hat bei 130° getrocknet die Formel $nC_6H_{10}O_5$ mit etwas Wasser, und nach kryoskopischen Versuchen ein grosses Molekül, etwa $C_{180}H_{310}O_{155}$ $(=5[(C_6H_{10}O_5)_6, H_2O]$, an der Luft zieht es Wasser an.

Es bildet mit Alkohol gewaschen und dann getrocknet mikroskopische Körnchen, ohne Alkoholwaschung hornartige Massen.

Trocken in Wasser gebracht, löst sich 1 Thl. Inulin nicht in 10000 Thln. Wassers. In heissem Wasser ist es sehr löslich, und es scheidet sich nicht sehr langsam wieder ab. Es löst sich auch nicht unbedeutend in schwacherem Alkohol. Schmp. 178°. Spec. Gew. 1·539. $(\alpha)_D = -39{\cdot}5°$, die Temperatur und Concentration sind ohne Einfluss. Die Lösungen sind nicht opalisirend. Jod ist ohne Wirkung. Nach DÜLL und LINTNER ist $(\alpha)_D = -40°$ (857a).

Nach BÉCHAMP (860), welcher das nur durch Krystallisation aus Wasser gereinigte Inulin untersuchte, ist $(\alpha)_j$ desselben = — 42·3° oder (nach 24 : 21·65) $(\alpha)_D$ = — 38·16°. Schmp. 154°.

Beim Erhitzen mit Wasser und etwas Säure entsteht zuerst in Nädelchen krystallisirbares Lävulin, welches etwas stärker als Inulin dreht. Beim Schmelzen entstehen verschiedene Produkte, u. a. ein rechtsdrehendes.

Bei der Inversion liefert dies Inulin nach TANRET neben 12 Thln. Lävulose (Fructose) auch 1 Thl. Dextrose (Glucose) [S. a. C. VOIT (859)].

In wenig kaltem Barytwasser löst es sich, mehr Baryt fällt Inulin-Baryt, $6(C_6H_{10}O_5)3BaO + H_2O$. Der Niederschlag entsteht auch in dünner Lösung, und seine Entstehung dient als Reaction auf Inulin.

Inulin-Bleioxyd, $6(C_6H_{10}O_5)7PbO + H_2O$, fällt mit ammoniakalischem Bleioxyd aus.

Inulin-Trinitrat ist $C_6H_7O_2 \cdot (NO_3)_3$. Schmp. 30°. $(\alpha)_j$ = + 13·67°.

Diastase und verschiedene andere Fermente greifen Inulin nicht an, ein im Topinambur vorkommendes Ferment dagegen wandelt Inulin nach GREEN (861) in ein leichter lösliches, krystallisirbares Produkt um.

Die nach TANRET (858) neben Inulin in den Topinambur-Knollen enthaltenen Stoffe Pseudo-Inulin und Inulenin sowie Helianthenin und Synanthrin sind in den bei der Bereitung des Inulins abgefallenen Flüssigkeiten, man trennt sie durch Fällung des Pseudo-Inulins mittelst Baryt in concentrirterer Lösung als diejenige, welche ursprünglich zur Inulinfällung diente, und durch systematische Fällungen mit Baryt und Alkohol.

Pseudo-Inulin, $16(C_6H_{10}O_5) + H_2O = C_{96}H_{162}O_{81}$. Die Formel ist kryoskopisch geprüft. Sehr ähnlich dem Inulin, löst sich kalt in 300 bis 400 Thln. Wasser. Schmp. 175°. $(\alpha)_D$ = — 32·2°. Bei der Inversion entsteht Lävulose und daneben Dextrose.

Barytwasser fällt aus wenigstens 3 proc. Lösungen den Pseudo-Inulin-Baryt, $16(C_6H_{10}O_5)6BaO + H_2O$. Zusatz von weniger Baryt und Alkohol giebt einen Niederschlag, $16(C_6H_{10}O_5)_8BaO + H_2O$.

Pseudo-Inulin-Kalk, $16(C_6H_{10}O_5)\frac{1}{2}CaO + H_2O$, entsteht in mit Kalk versetzten Lösungen durch Alkohol.

Pseudo-Inulin-Bleioxyd, $16(C_6H_{10}O_5)19PbO + H_2O$, entsteht mit ammoniakalischem Bleiessig, muss (wie nach TANRET derartige Bleiniederschläge überhaupt) mit Ammoniak gewaschen werden.

Inulenin, $10(C_6H_{10}O_5) + 2H_2O = C_{60}H_{104}O_{52}$. Bildet polarisirende Nädelchen. Ist in 8 Thln. Wasser löslich. $(\alpha)_D = -29{\cdot}6°$. Kaltes Barytwasser fällt es nicht aus, aber heiss concentrirtes und Alkohol.

Inulenin-Baryt, $10(C_6H_{10}O_5)5BaO + 2H_2O$.

Inulenin-Kalk, $10(C_6H_{10}O_5)5CaO + 2H_2O$.

Inulenin-Bleioxyd, $10(C_6H_{10}O_5)12PbO + 2H_2O$.

Helianthenin (862), $12(C_6H_{10}O_5) + 3H_2O = C_{72}H_{126}O_{63}$. Mikroskopische, zu Kugeln vereinigte Nadeln. In gleichen Theilen Wasser und auch in schwächerem Alkohol löslich. Schmp. 176°. $(\alpha)_D = -23{\cdot}5°$. Gährt schwierig mit Bierhefe. Liefert bei der Inversion Lävulose und Dextrose.

Synanthrin, $8(C_6H_{10}O_5) + H_2O = C_{48}H_{82}O_{41}$. Amorph. In Wasser und schwächerem Alkohol sehr löslich. Schmp. 170°. $(\alpha)_D = -17°$. Gährt. Liefert bei der Inversion Lävulose und Dextrose. Ausser obigen Stoffen ist Rohrzucker in den Topinamburknollen enthalten.

Nach TANRET ist die früher hergestellte Synanthrose ein Gemenge aller dieser Stoffe gewesen, Inuloïd ist wohl als Gemenge der leichter löslichen Stoffe zu betrachten.

Die Reihe: Inulin, Pseudoinulin, Inulenin, Helianthenin, Synanthrin erinnert sehr an die aus der Stärke entstehenden Stoffe.

4. **Lävosin,** $4C_6H_{10}O_5 = C_{24}H_{40}O_{20}$.

Ein dem Inulin sowie besonders den Stoffen Triticin, Irisin, Sinistrin, Scillin sehr ähnlicher bisher amorph erhaltener Körper aus Roggen, Weizen, Gerste, Mais (nicht aus Hafer).

Nach TANRET (863) extrahirt man Roggenmehl mit 50proc. Alkohol und befreit das Extract durch Zusatz von starkem Alkohol und wenig Baryt von anderen Stoffen. Mehr Baryt fällt Lävosin-Baryt aus, dieser wird abfiltrirt und mit Kohlensäure zersetzt. Man filtrirt und fällt die von Resten Baryt befreite Lösung mit Alkohol. Bei 110° ist es $4C_6H_{10}O_5 = C_{24}H_{40}O_{20}$ (kryoskopisch controlirt). An der Luft wird es zu $C_{24}H_{40}O_{20} + 4H_2O$. Amorph, fast geschmacklos, sehr löslich in Wasser und schwachem Alkohol, nicht in starkem Alkohol. Schmp. gegen 160°. Dreht links, $(\alpha)_D = -36°$. Multirotation ist nicht vorhanden. Temperaturerhöhung ist ohne Einfluss. Es reducirt nicht FEHLING'sche Lösung und gährt nicht. Diastase ist ohne Wirkung.

Verdünnte Säuren invertiren sehr leicht. Auch Wasser bringt Hydrolyse hervor. Es entstehen hierbei ca. $\frac{3}{4}$ des Lävosins an Lävulose, und der Rest ist eine wenig rechts drehende Glycose.

Lävosin-Baryt, $C_{24}H_{36}Ba_2O_{20}$, entsteht mit Ueberschuss an Baryt. Wasser zerlegt es zu $C_{24}H_{38}BaO_{20}$. Die Niederschläge bleiben bei Gegenwart von Zucker so lange gelöst, bis auch der Zucker mit Baryt verbunden ist.

Lävosin-Kalk, $C_{24}H_{38}CaO_{20}$, entsteht mit Kalk und Alkohol.

Bleizucker fällt nicht, aber Bleiessig mit Alkohol geben

Lävosin-Bleioxyd, $C_{24}H_{36}Pb_2O_{20}$, und ammoniakalischer Bleiessig giebt $C_{24}H_{34}Pb_3O_{20}$.

Lävosin-Triacetat, $C_{24}H_{28}O_8(C_2H_3O_2)_{12}$ oder $4[C_6H_7O_2(C_2H_3O_2)_3]$ und

Lävosin-Tetracetat, $4[C_6H_6O(C_2H_3O_2)_4]$, entstehen mit Acetanhydrid und essigsaurem Natron resp. Chlorzink.

Rauchende Salpetersäure und Schwefelsäure geben etwas explosive Nitrate.

Verdünnte Salpetersäure giebt Oxalsäure und keine Schleimsäure.

5. **Lävulin**, $C_{12}H_{22}O_{11}$ oder $C_{18}H_{32}O_{16}$.
β-Lävulin. Secalose.

Ein krystallisirtes Lävulin obiger Zusammensetzung haben E. Schulze und Frankfurt (864) aus unreifen Roggenpflanzen hergestellt, indem sie das weingeistige Extract mit Strontiumhydroxyd kochten, aus dem abfiltrirten Niederschlage den Strontian mit Kohlensäure entfernten und die abgedampfte Lösung mit Alkohol behandelten. Mikroskopische, hygroskopische Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, optisch inaktiv. Reducirt nicht Fehling'sche Lösung. Erwärmen mit Säuren macht es reducirend und bringt Linksdrehung hervor.

In einer neueren Mittheilung (864a) wird $(\alpha)_D$ des β-Lävulins zu — 28·6° und $(\alpha)_D$ der entstehenden Glycose zu — 81° angegeben. Hiernach, sowie nach der Resorcinreaction und dem Schmelzpunkt des Osazons (205°) ist die hydrolytisch gebildete Glycose d-Fructose.

6. **Phleïn**, aus *Phleum pratense* und *Baldinghera arundinacea*,
Graminin aus *Trisetum alpestre*, *Agrostis*, *Festuca* etc.,
Triticin aus *Dracaena rubra*

sind Kohlenhydrate, welche Ekstrand und Johanson (865) herstellten, indem sie den mit Bleiessig gereinigten und mit Schwefelwasserstoft von Blei befreiten Saft der obigen Pflanzen, resp. Knollen, mit Alkohol fällten (s. Inulin), und die Niederschläge mit Alkohol auswuschen und trockneten. Es sind weisse Pulver, welche in kaltem Wasser weniger, in heissem sehr leicht löslich sind. Sie reduciren erst nach dem Erwärmen mit Säure, und bei der Hydrolyse bilden sie, wenigstens zum grössten Theil,

Lävulose. Die Drehung ist links, zum Theil die gleiche, zum Theil höher als diejenige des Inulins:

Phleïn	$(\alpha)_D = -47{\cdot}94°$	Schmp.	215°
Graminin	$(\alpha)_D = -44{\cdot}47°$	„	220°
Triticin	$(\alpha)_D = -36{\cdot}61°$	„	140°.

Die Molekulargewichte und die daraus berechneten Formeln sind nach EKSTRAND und MAUZELIUS' (866) kryoskopischen Versuchen folgende:

Phleïn	$C_{90}H_{150}O_{75}$
Graminin	$C_{48}H_{80}O_{40}$
Triticin	$C_{36}H_{60}O_{30}$

oder ähnliche.

7. Irisin, Triticin, Sinistrin.

Ganz neuerdings hat KELLER (867) aus den Wurzeln resp. Rhizomen von *Iris pseudacorus*, *Triticum repens* und *Scilla maritima* die Kohlenhydrate hergestellt, indem er den Saft direkt durch Pressen oder durch Erwärmen der mit etwas kohlensaurem Kalk zerquetschten Substanzen mit Wasser und Pressen gewann, beigemengten Schleim mit etwas Alkohol und mit mehr Alkohol die rohen Kohlenhydrate gewann. Aus diesen wurden durch Wiederlösen in Wasser und Zusetzen von gesättigtem Barytwasser die reinen Substanzen gewonnen und durch fractionirtes Fällen in verschiedene Theile zerlegt. Hierbei stieg die specifische Drehung, und schliesslich wurden die als Barytverbindungen schwerst löslichen Stoffe krystallisationsfähig, indem wässrige, mit nicht zu viel Alkohol versetzte Lösungen Sphärokrystalle gaben. So wurde erhalten:

Irisin aus *Iris pseudacorus*, Zusammensetzung $nC_6H_{10}O_5$. Specifische Drehung $(\alpha)_D = -54{\cdot}1°$ in concentrirter, $-56{\cdot}0°$ in verdünnter Lösung.

Triticin aus *Triticum repens*. Zusammensetzung $nC_6H_{10}O_5$. Specifische Drehung $(\alpha)_D = -49{\cdot}5°$ in

concentrirter, — 50·6° in verdünnter Lösung. Hiernach erklärt Keller diese Substanzen für identisch.

Sinistrin aus *Scilla maritima.* Specifische Drehung $(\alpha)_D = -44$ bis $48°$. Keller erklärt dies Sinistrin als wahrscheinlich identisch mit den obigen und nur noch etwas verunreinigt (s. Phleïn, Graminin, Triticin).

Alle drei Kohlenhydrate geben bei der Hydrolyse reine Lävulose.

Mir scheint aus den Untersuchungen über das Inulin und die ihm nahe stehenden Substanzen hervorzugehen, dass die vielen einander sehr ähnlichen Stoffe sich entweder bei genügender Reinigung in Inulin und beigemengte andere Substanzen trennen lassen werden, oder aber es existirt eine Reihe von entweder aus Lävulosegruppen allein oder aus Lävulosegruppen mit Hinzutritt von wenig oder mehr Dextrosegruppen gebildeten Condensationsprodukten. Hierauf deutet u. a. der Umstand, dass nach Tanret das Inulin $\frac{1}{13}$ der durch Hydrolyse entstandenen Glycosen an Dextrose liefert, das Lävosin liefert $\frac{1}{4}$ der Glycosen an Dextrose und bei den Stoffen Pseudoinulin u. s. w. ist mehrfach angegeben, dass es gelungen ist, Dextrose in Krystallen zu bekommen, was doch auf nicht unbedeutende Mengen derselben deutet.

Die Stoffe mit höherer Drehung [$(\alpha)_D = -50°$ oder mehr) Irisin, Triticin (aus *Triticum repens*), Sinistrin (vielleicht), Phleïn, Graminin werden identisch sein und unter dem gemeinsamen Namen Irisin begriffen werden können. Sie liefern bei der Hydrolyse nur Lävulose.

Pflanzenschleim.

Diese Gruppe muss aufrecht erhalten und vielleicht durch Hinzufügung einiger Pectinstoffe (s. u.) erweitert werden. Sie begreift die in Wasser löslichen, durch Alkohol fällbaren Kohlenhydrate der Pflanzen,

welche in ihren Lösungen eine dickliche, fadenziehende oder gallertartige Consistenz besitzen, so dass die nicht zu verdünnten Lösungen schwer fliessen oder auch zu einer Masse gestehen. Sie besitzen wahrscheinlich ein recht grosses Molekül, werden aber durch Hydrolyse mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt und hierbei dünnflüssig, und sie liefern dann Glycosen, (Pentosen und Hexosen). Zugleich scheiden sich häufig bei der Hydrolyse Cellulose oder der Cellulose ähnliche Substanzen in unlöslichen Flocken ab.

Die Pectinstoffe haben zum grossen Theile ganz ähnliche Eigenschaften und Zusammensetzung.

Pohl (880) fand, dass die in Wasser gelösten Schleimarten und ähnliche Substanzen durch Zusatz von leicht löslichen Salzen mehr oder weniger gefällt werden, und dass sie in dieser Hinsicht sich verschieden verhalten. Einige Schleimlösungen werden schon durch Zusatz der gesättigten Salzlösungen, andere erst durch Eintragen von trocknem Salz bis zur Sättigung der ganzen Flüssigkeit gefällt. So werden Salepschleim, Pectin, Dextrin, Licheninstärke (Lichenin, Handb. I, pag. 198), lösliche Stärke durch Sättigen mit Magnesiumsulfat, Natriumsulfat, Ammonsulfat, Ammonphosphat gefällt; Carragheen-Schleim durch Ammonsulfat, Ammonphosphat, Kaliumacetat; Traganth-Schleim, Althaea-Schleim, Leinsamen-Schleim, Quitten-Schleim durch Ammonsulfat; Gummi arabicum und arabinsaures Natrium werden durch keins dieser Salze gefällt.

Diese Fällung durch Salze lässt sich zur Darstellung und Reinigung und vielleicht zur Trennung der Schleime anwenden. Man filtrirt die Fällungen ab, löst sie in Wasser und bringt die Lösung in Pergamentpapierschläuche, welche in Wasser gehängt werden. Hierbei diffundirt im Laufe einiger Tage das Salz fort, und es bleibt die Lösung des reinen Schleims.

Pflanzenschleim wird durch Congoroth und Corallin-Soda gefärbt (881), s. a. verschiedene Farbenreactionen auf Pectin, Pflanzenschleim etc. von MANGIN (882) und Bemerkungen dazu von TROMP DE HAAS (883).

Salepschleim.

Aus dem Salepschleim wird nach POHL (880) durch Zusatz von Salzlösung und nachher festem Salze erst ein schwerer löslicher, den Gallertcharakter des Schleims bedingender Körper (α-Schleim) und später ein mehr gummiartiger Körper (β-Schleim) gefällt. Im *Salep german.* ist α-Schleim nicht vorhanden.

In den aus Salepschleim durch Hydrolyse entstehenden Glycosen ist nach GANS und TOLLENS (874), sowie FISCHER und HIRSCHBERGER (875) Mannose enthalten. Daneben findet sich Dextrose (wenigstens erhielten GANS und TOLLENS durch Oxydation Zuckersäure).

Pectinstoffe (Handb. I, pag. 242).

(Den früher beschriebenen Stoffen ist die Gallertsäure von REGNAULT (884) beizugesellen). Schon lange wurde, wie früher schon angegeben ist, vermuthet, dass die sogen. Pectinstoffe dem Pflanzenschleim sehr nahe stehen oder zu ihnen zu rechnen seien. Besonders schien dies daraus hervorzugehen, dass einige, besonders die Metapectinsäure SCHEIBLER's, sowie der aus Rüben von REICHARDT (885) hergestellte Stoff (Pararabin), die beiden Eigenschaften, welche von FREMY den Pectinstoffen zugeschrieben wurden, nämlich eine Zusammensetzung, welche durch Mindergehalt an Wasserstoff von derjenigen der Kohlenhydrate differirt, und die Nichtüberführbarkeit in Glycosen, nicht besitzen, vielmehr die Zusammensetzung von Kohlenhydraten zeigen und sich durch Hydrolyse in reducirenden Zucker überführen lassen. BAUER (886) hatte

demgemäss ebenfalls schon vermuthet, dass Pectinstoffe und Pflanzenschleime zusammengehören.

Bauer fand in einer Reihe von Analysen von Birnen- und Aepfelpectin nach richtiger Berechnung von Tromp de Haas und Tollens (883) Verhältnisse von Wasserstoff zu Sauerstoff wie 1:7 bis 1:9 oder 10, also meist nahezu die Verhältnisse von 2H:O, und dasselbe war der Fall mit Pectin aus Aepfeln, Kirschen, Rhabarberstengeln, Johannisbeeren, Reine-Clauden, Steckrüben, welche Tromp de Haas und Tollens (883) untersuchten, denn es finden sich die Verhältnisse H:O zwischen 1:7·3 und 1:9·0, und Herzfeld (887) fand ein Verhältniss 1:8·96 in Pectinsubstanz aus Zuckerrüben.

Diese Pectinstoffe sind ausnahmslos durch Hydrolyse in reducirende Stoffe übergeführt worden.

Man kann somit die Zusammensetzung der Pectinstoffe als annähernd gleich der von Kohlenhydraten annehmen; ob die Gleichheit immer vollkommen ist oder nicht, ist augenblicklich nicht zu entscheiden (s. u.).

Hier kommt besonders in Betracht, dass viele Pectinstoffe (diejenigen, welche aus dem ursprünglich neutralen Pectin hervorgehen und wohl hydrolytische Produkte sind) die Eigenschaft schwacher Säuren besitzen, und man ist folglich geneigt, die Gegenwart von Carboxyl, COOH, anzunehmen. Naturgemäss bedingt Carboxyl, COOH, statt der COH-Gruppe der Kohlenhydrate einen Ueberschuss von Sauerstoff gegenüber dem Wasserstoff. Dieser ist jedoch sehr gering, wenn die Formel der Pectinstoffe eine grosse ist, so würde z. B. dem Kohlenhydrat $(C_6H_{10}O_5)_{10}$ eine Pectinsäure $(C_6H_{10}O_5)_9 \cdot C_6H_{10}O_6 = C_{60}H_{100}O_{51}$ mit C = 44·01, H = 6·11, O = 49·88, d. h. einem Verhältniss H:O = 1:8·16, entsprechen, und die Analyse wird kaum im Stande sein, dies nachzuweisen.

Wenn dies der Fall ist, gehören die Pectinsäuren (und Gummisäuren s. u.) zu den Glucosido-Glyconsäuren (s. pag. 87).

Bei der Hydrolyse der Pectinstoffe werden dann neben wirklichen Kohlenhydraten, seien es Pentosen oder Hexosen, auch Säuren, welche den Glyconsäuren verwandt oder mit ihnen identisch sind, entstehen müssen, und somit ganz ähnliche Verhältnisse stattfinden, wie sie z. B. O'Sullivan bei dem Abbau von Gummi arabicum und Gedda-Gummi, welche ebenfalls sauer reagiren und vielleicht zu den Pectinstoffen gerechnet werden müssen, gefunden hat.

Der Abbau der Pectinstoffe durch Hydrolyse ist ganz ähnlich demjenigen der Stärke, nur entstehen bei der Stärke ausschliesslich Gruppen mit COH, bei dem Pectin dagegen mag neben vielen der letzteren auch eine (oder einige) solche mit COOH sich bilden.

Hierbei wird der sehr hoch zusammengesetzte, durch vollkommene gegenseitige Bindung der verschiedenen Hydroxyle neutrale Stoff (Pectin) durch geringe Hydrolyse, wobei eine Carboxylgruppe frei wird, sauer und somit löslich in verdünntem Ammoniak oder Natron (Parapectinsäure); durch fortschreitende Hydrolyse und wahrscheinlich Abspaltung einzelner Gruppen wird die Substanz löslicher (Metapectinsäure), und schliesslich entstehen Glycosen und daneben eine geringe Quantität einer Glyconsäure.

Ob dies zutrifft, ob also in der Metapectinsäure oder Arabinsäure eine Carboxylgruppe mit den oben daraus gezogenen Consequenzen hinsichtlich der Zusammensetzung sich findet, lässt sich jetzt nicht bestimmt entscheiden.

Jedenfalls sind die alten complicirten Formeln der Pectinstoffe mit viel zu weitem Verhältniss von Wasserstoff zu Sauerstoff, wie z. B. $C_{32}H_{48}O_{32}$ mit 1:10·67, zu verlassen.

Von den Einzel-Resultaten neuerer Forschungen über Pectinstoffe möge folgendes erwähnt werden.

Aus Apfelsinensaft hat HERZFELD (888) durch Fällung mit Alkohol etc. Pectin erhalten. Dies quoll in ammoniakalischem Wasser auf und zeigte sich optisch inaktiv, wurde aber nach längerer Zeit rechtsdrehend.

Aus Zuckerrohrsaft hat WINTER (889) Pectinstoffe abgeschieden.

WOHL und NISSEN (890) kochten Rübenmark, welches durch Auswaschen von Rübenbrei mit Wasser unterhalb 50° C. hergestellt war, mit Wasser längere Zeit und erhielten durch Abdampfen eine amorphe Masse, aus welcher bei der Hydrolyse Arabinose [s. a. WEISBERG cit. nach (890)] und beim Erhitzen mit Salpetersäure Schleimsäure gewonnen wurde.

HERZFELD (891) hat die Pectinsubstanzen aus Zuckerrüben sehr genau untersucht, indem er aus dem durch langes Kochen erhaltenen wässrigen Auszuge von rohen, unterhalb 50° ausgewaschenen, zerkleinerten Zuckerrüben das Pectin mit Bleiessig ausfällte, den Niederschlag auswusch, darauf mit Oxalsäure zersetzte und die so in Freiheit gesetzte Pectinsäure mit Alkohol fällte.

Die so erhaltene, sauer reagirende und Natron sättigende Substanz spricht HERZFELD als Parapectinsäure an, sie drehte stark rechts, $(\alpha)_D = +290$ bis 300°, gab 14·2% Furfurol beim Destilliren mit Salzsäure und 13·25% Schleimsäure beim Behandeln mit Salpetersäure, sie enthielt also nach der gewöhnlichen Annahme (s. pag. 52, 53) Galactan und Pentosan (vielleicht, weil saure Eigenschaften vorhanden sind, daneben noch Carboxyl haltende Gruppen).

Diese Parapectinkörper sind von HERZFELD mit Kalk nach SCHEIBLER's Methode und auch mit Salzsäure in Metapectinsäure übergeführt, und aus dieser sind ebenfalls Schleimsäure und Furfurol erhalten.

Versuche, den Schleimsäure gebenden und den Furfurol gebenden Körper zu trennen, haben zu keinem ganz definitiven Resultat, wohl aber zur Concentrirung des Furfurol gebenden Körpers geführt. Löst man das Parapectin in Wasser mit etwas Ammoniak unter Erwärmen, so fällt Chlorcalcium flockige mit Wasser, Alkohol und Aether zu behandelnde Niederschläge, welche bis 40 % Furfurol geben, also fast so viel wie z. B. Holzgummi (s. d.)

Weisberg (892) glaubt, dass die Pectinsubstanzen der Zuckerrüben bei der gewöhnlichen Diffusionsarbeit der Fabriken nur zum geringen Theil in Lösung gehen, und dass dieser Antheil grösstentheils bei der Kalk-Kohlensäure-Scheidung niedergeschlagen wird.

Ein ähnliches Produkt (s. Pararabin von Reichardt Handb. I, pag. 218) wird aus den Rüben gewonnen, wenn man 500 Grm. ausgewaschene Schnitzel, 1000 Grm. Wasser und 50 Grm. concentrirte Salzsäure eine Stunde lang auf 70° C. erhitzt. Nach dem Neutralisiren mit Soda fällt Alkohol die Parapectinsäure aus, deren Menge etwa 4 % der trocknen Schnitzel entspricht. Zur Reinigung wurde diese Pectinsubstanz in ammoniakalischer Lösung mit Salzsäure und etwas chlorsaurem Kali gelinde erwärmt und dann wieder mit Alkohol gefällt. Diese Substanz drehte stark rechts und gab 29·6 % Schleimsäure und 4 % Furfurol.

Andrlik (892a) hat für ein solches mit 8 proc. Salzsäure aus Rübenschnitzeln gewonnenes Produkt $(\alpha)_D = + 214$ bis 220° gefunden.

R. W. Bauer hat durch Hydrolyse von Birnenpectin (893) Galactose, von Apfelpectin (894) Xylose erhalten.

Tromp de Haas und Tollens (883) geben genau die Bereitung von Pectin aus den oben genannten Materialien an, sie kochen die Säfte der Früchte auf, filtriren, fällen mit Alkohol und waschen den Pectinstoff mit Alkohol und Salzsäure, dann Alkohol und Aether aus.

Wiederlösen und neues Fällen mit Salzsäure und Alkohol verringert den Gehalt an Asche. Steckrüben wurden gerieben und mit Wasser extrahirt, dann wurde die Masse mit 1 proc. Salzsäure gekocht, und das abgepresste Liquidum mit Alkohol und Salzsäure gefällt etc. (Metapectinsäure.) Die Ausbeute ist stets gering. Alle Pectine gaben Pentosenreaction, und aus Apfelpectin wurde Arabinosazon erhalten, aus Steckrübenpectin auch Schleimsäure (Galactan).

Bei der Hydrolyse dieser Pectine schieden sich stets Flocken ab, welche (neben Cellulose) noch kohlenstoffreichere Körper enthielten.

Hellriegel und Herzfeld (895) fanden in Zucker-Rüben, welche unter verschiedenen Verhältnissen gezogen waren, 0·05 bis 0·17 % Substanzen, welche in Wasser löslich, in Alkohol nicht löslich waren, also wohl meist Pectinsubstanzen waren, und zwar in grösster Menge in den Rüben, welche viel Stickstoffdüngung erhalten hatten.

Das Gestehen von pectinhaltigen Lösungen zur Gallerte (so das Erstarren von Fruchtgelees) erklären Bertrand und Mallèvre (895 a) wie früher Fremy, durch Wirkung eines in den betreffenden Pflanzenstoffen, z. B. den Möhren, enthaltenen Fermentes, der Pectase, auf die in Lösung befindlichen Pectinstoffe; hierbei ist stets die Gegenwart von Calciumverbindungen nöthig, denn es findet, falls diese in den Flüssigkeiten fehlen, das Coaguliren nicht statt. Die Coagulation wird durch die Gegenwart von irgend erheblichen Mengen unorganischer und auch organischer Säuren verhindert.

Die Pectase ist nicht unlöslich, sondern, wenn auch langsam, löslich.

Callose nennt Mangin (895 b) eine gallertartige, vielleicht den Pectinkörpern zuzurechnende Substanz, welche sich als beim Auflösen in Säuren zurückbleibendes Gerüst in krystallinischen Ablagerungen von kohlensaurem Kalk in Pflanzen, z. B. den Blättern von *Urtica* findet.

Produkte aus Gummi-Arten (Handb. I, pag. 213).

O'SULLIVAN (896) hat das Gedda-Gummi, welches dem Gummi arabicum nahe steht, aber von ihm verschieden ist, untersucht und gefunden, dass es im Gegensatz zu dem nach O'SULLIVAN stets linksdrehenden Gummi arabicum (SCHEIBLER fand bekanntlich bald Links-, bald Rechtsdrehung) fast immer Rechtsdrehung besitzt, übrigens ein gemengtes Produkt ist, dessen Drehung je nach den untersuchten Sorten und in den verschiedenen durch Auflösen in Wasser und Fällen mit Alkohol erhaltenen Portionen $(\alpha)_D = + 45$ oder $+ 54°$ war. Das Gummi besteht aus den Kalium-Calcium-Magnesiumsalzen einer Reihe von Säuren, welche O'SULLIVAN als bestehend aus

Geddasäure $C_{23}H_{32}O_{19}$
Galactan $C_{12}H_{20}O_{10}$
Arabinon $C_{10}H_{18}O_9$ (Araban)

sich denkt, und von welchen z. B. die

Tetrarabinan-trigalactan-gedda-Säure,
$(C_{10}H_{16}O_8)_4 \cdot (C_{12}H_{20}O_{10})_3 \cdot C_{23}H_{32}O_{19}$

ist. Beim Erhitzen mit verdünnten Säuren werden sie hydrolysirt, und es entsteht Arabinose, nachher Galactose, und schliesslich möchte auch Gedda-Säure *(geddic acid)* von der Formel $C_{23}H_{38}O_{22} (= C_{23}H_{32}O_{19} + 3H_2O)$ frei werden. O'SULLIVAN denkt sich also den Abbau der Gummiarten ähnlich, wie den Abbau der Stärke (s. a. Pectinstoffe). Aus Gedda-Säure wird dann Arabinon, $C_{10}H_{18}O_9$ (wohl besser Araban zu nennen) abgespalten (s. pag. 200).

Cellulose, $nC_6H_{10}O_5$.

Allgemeines über Cellulose, Hemi-Cellulose etc.*)

Unter dem Namen Cellulose verstand man bisher im allgemeinen die in den Zellwänden der Pflanzen vor-

*) Ganz neuerdings ist von CROSS und BEVAN ein umfassendes, sehr sorgfältig bearbeitetes Buch über Cellulose erschienen, welches

kommende Substanz, deren Zusammensetzung durch die Formel n$C_6H_{10}O_5$ ausgedrückt wird, und welche dadurch charakterisirt ist, dass sie gegen verdünnte Alkalien und verdünnte Säuren selbst beim Kochen und gegen das Gemenge von chlorsaurem Kali und Salpetersäure (F. SCHULZE's Gemenge) resistent ist, sowie dass sie, mit ziemlich concentrirter Schwefelsäure aufgeschlossen, beim nachfolgenden Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Dextrose (d-Glucose) liefert. Ferner ist sie durch das Verhalten zu verschiedenen Reagentien, besonders durch die Blaufärbung mit Jod und concentrirter Schwefelsäure, sowie mit Jod und Chlorzink, und durch die Löslichkeit in Kupferoxyd-Ammoniak (SCHWEIZER's Reagens), sowie in Chlorzink und Salzsäure charakterisirt.

Cellulose ist hiernach ein polymerisirtes Anhydrid der d-Glucose, welches sich durch seine Schwerlöslichkeit auszeichnet.

Es hat nun den Anschein, als ob dieser Begriff erweitert werden muss, denn es sind, besonders durch die Forschungen von E. SCHULZE (896a), aus Kaffeebohnen, aus Cocoskuchen und Sesamkuchen Körper von obigen Eigenschaften bekannt, welche bei der Hydrolyse mit Hilfe von concentrirter Schwefelsäure neben Dextrose auch Mannose und andere Glycosen liefern.

In diesen Fällen hat folglich die »Cellulose« (Galactose hat E. SCHULZE bisher nicht in diesen »Cellulosen« gefunden) nicht nur ein Anhydrid der Dextrose, sondern auch ein Anhydrid der Mannose etc. enthalten, und zwar sind diese Anhydride entweder neben einander als Gemenge vorhanden oder aber zu

---

sehr viele Einzelheiten über Cellulose, Oxycellulose, Gespinnstfasern und ihre Eigenschaften u. s. w. bringt (896a). Der Kürze der Zeit halber können hier nur wenige Notizen daraus mitgetheilt werden.

einem gemeinschaftlichen Anhydride verbunden, welches Dextrose, Mannose (und auch Pentosen) liefern muss.

Es empfiehlt sich, falls man die Existenz von einerseits nur Dextrose und andererseits nur Mannose etc. liefernden »Cellulosen« annimmt, diese als Dextroso-Cellulose und Mannoso-Cellulose etc. zu unterscheiden; falls man aber glaubt, dass es Complexe giebt, in welchen zugleich anhydrische Dextrose- und Mannose-Gruppen etc. als Verbindung enthalten sind, diese Substanzen als Gluco-Manno- etc. Cellulosen zu bezeichnen.

Der Ausdruck »Cellulose« wird auf diese Weise folglich zu einem Collectivbegriff, unter welchem die Anhydride mehrerer Glycosen in jener Form gefasst werden, in welcher sie die Eigenschaft, von verdünnten Säuren und Alkalien kaum oder gar nicht angegriffen zu werden, besitzen.

Uebrigens ist zu bemerken, dass Gilson (896b) den Begriff »Cellulose« auf das durch Säuren und Alkalien schwer angreifbare Kohlenhydrat beschränkt, welches nur Dextrose liefert, und dass er die zugleich Dextrose und Mannose liefernde Substanz durch Lösen in Schweizer's Reagens und partielles Ausfällen mit Kohlensäure in 2 Thle. trennen konnte; die (Dextrose liefernde) eigentliche Cellulose wurde gefällt, die Mannose liefernde Substanz blieb gelöst und wurde durch Abdampfen und nachfolgendes Extrahiren mit verdünnter Salzsäure gewonnen. Letztere Substanz lieferte nur Mannose und gab mit Jod und Schwefelsäure keine Blaufärbung (letzteres wird von F. Schulze (896c) in Abrede gestellt).

Dieser Mannose liefernde Stoff ist also etwas löslicher als Cellulose und wird, falls man ihn nicht »Mannose-Cellulose« nennen will, Paramannan genannt, wie Gilson vorgeschlagen hat.

Von den bisher betrachteten Stoffen stehen der Cellulose am nächsten die als Para-Galactan oder Para-Mannan beschriebenen, nicht in Wasser und nur schwierig in concentrirterem Alkali löslichen Substanzen, und E. SCHULZE schlägt vor, diese relativ schwer löslichen Para-Glycosane als »Hemi-Cellulosen« zusammenzufassen.

HOFFMEISTER hat einige dieser Stoffe, soweit sie der Cellulose-Reihe angehören, Cellulose-Gummi genannt, und ebenso könnte man von Manno-Cellulose-Gummi etc. sprechen.

Für einige dieser Stoffe ist von REISS der Name »Reserve-Cellulose« vorgeschlagen worden, weil sie sich in den Samen vieler Pflanzen finden, beim Keimungsprocess der Samen löslich werden und der jungen Pflanze das Wachsthum ermöglichen.

Mir scheint, dass der Name Hemi-Cellulose, indem man von der (z. B. in den Samenschalen) wohl nicht immer zutreffenden Eigenschaft, als Reservenahrungsstoff zu dienen, absieht, vorzuziehen ist.

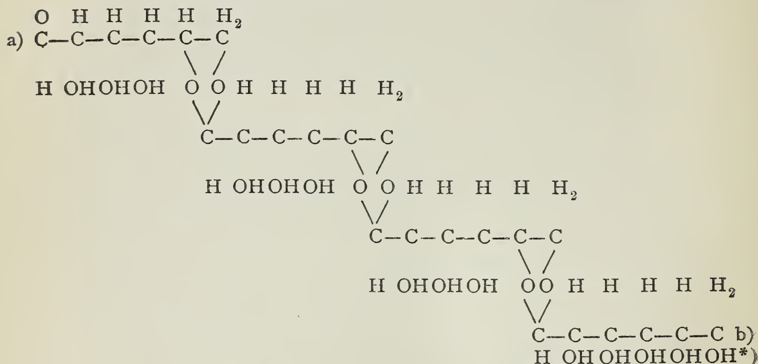
Der Umstand, dass die mit der Cellulose zusammen vorkommenden »Hemicellulosen« sehr schwer durch Lösungsmittel, wie Kalilauge, von der Cellulose zu trennen sind, lässt sich übrigens dadurch leicht erklären, dass man Verbindungen zwischen Cellulose (oder den Cellulosen) und den Hemicellulosen annimmt, welche schwer zu lösen sind.

Das Molekül der Cellulose wird sehr gross sein, dasjenige der Hemicellulosen oder Para-Glycosane kleiner, dasjenige der Meta-Glycosane noch kleiner, aber immerhin, wie die kryoskopischen Bestimmungen gezeigt haben, noch bedeutend grösser als diejenigen der Biosen und der einfachen Glycosen.

Theoretisch lassen sich von jeder Hexose (vielleicht auch Pentose) ein Di-Saccharid (eine Biose), $C_{12}H_{22}O_{11}$, dann ein oder mehrere Glycosane von

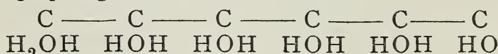
mässig hohem Mol.-Gew., und ein oder mehrere Hemicellulosen (Paraglycosane) und schliesslich vielleicht auch eine Cellulose ableiten.

Als Constitutionsformeln der gewöhnlichen Cellulose kann man sich solche denken, welche zwischen den Einzelgruppen C_6 mehrfache Bindungen mittelst Sauerstoffs enthalten. Etwa folgendermaassen:



Man sieht, dass die C-Atome durch die beiden Sauerstoffaffinitäten der hydratisirten ursprünglichen COH-Gruppe aneinanderhängen, und man muss die am Ende der Kette (seien es nur 4, seien es, wie es wahrscheinlich ist, sehr viele Glieder) bei a und b befindlichen Atome auf gleiche Weise cyklisch an einander fügen; so entsteht bei 4 Einzelgruppen $C_{24}H_{40}O_{20}$, bei 20 Einzelgruppen $C_{120}H_{200}O_{100}$. S. übrigens (896a).

Die doppelte Sauerstoffbindung zwischen den Einzelgruppen würde die Festigkeit des Cellulosemoleküls erklären. Bei der Hydrolyse werden die Bindungen successiv gesprengt, bis zuletzt Glucose



*) Die Stellung der H und OH dieses Schemas hat keine Configurationsbedeutung.

entsteht. Die Existenz von 3 Hydroxylen in der Cellulose entspricht der Bildung von Cellulose-Trinitrat (Hexanitrat bei Annahme der Formel mit C_{12}). Bei der Bildung des nur durch langes Kochen mit Essigsäure-Anhydrid und Chlorzink herzustellenden Penta-Acetates muss je eine Sauerstoffbindung gesprengt werden.

Darstellung der Cellulose, $nC_6H_{10}O_5$.

Wenn es auch, falls es sich um Darstellung reiner Cellulose handelt, am einfachsten ist, Baumwolle mit Wasser, verdünntem Alkali oder Soda, Alkohol und Aether von etwaigen Beimengungen zu befreien, so kann man auch manche andere Substanz zur Herstellung benutzen. So z. B. Papier aus Leinenfasern, und Cross und Bevan geben u. A. an, dass reine Flachsfaser chemisch identisch mit der Baumwollfaser ist. In den verholzten Fasern ist die Cellulose mit incrustirender Substanz, welche häufig »Lignin« genannt wird, welche stets gemengter Natur ist, u. a. hydrolytisch Pentosen (bes. Xylose) liefert, und also Pentosan enthält, vermischt und verbunden; es bedarf sehr energischer Reagentien, welche aber auf die Cellulose ebenfalls theilweise verändernd wirken, um von diesen Beimengungen die Cellulose zu befreien. S. Bestimmung der Cellulose.

Die industriell zum Zweck der Papierbereitung hergestellte »Cellulose« aus Holz ist zwar für jenen Zweck sehr geeignet, aber noch nicht frei von anderen Stoffen, so fanden in Natron-Cellulose (897) Benedict und Bamberger (898) ca. 0·3 % Methyl als Methoxyl, und Günther, de Challmot und Tollens (899) sowie Flnt und Tollens (900) fanden 5 bis 6 % Pentosan darin. Aehnliches ist von der nach Mitscherlich u. A. aus Fichtenholz hergestellten Sulfit-Cellulose zu berichten (s. Handb. I, pag. 226).

Nach Lifschütz (944) scheidet ein Gemenge von Schwefelsäure, Salpetersäure und Wasser aus Holz

reine Cellulose ab, z. B. ein solches mit 32% H_2SO_4 und 18 bis 20% HNO_3. Erwärmt man 1 Thl. Kiefernholz in Stückchen 14 bis 16 Stunden lang mit 10 bis 15 Thln. des Gemisches auf 40 bis 50° C. und wäscht dann in der Hitze mit Wasser und verdünnter Sodalösung, so erhält man eine weisse, faserige Masse von reiner Cellulose.

Mit seinem 5fachen Gewicht an 10proc. Salpetersäure liefert nach BALY und CHORLEY (Ber. 28, pag. 922) Buchenholz neben Stickstoff, Stickstoffoxyde, Kohlenoxyd, Kohlensäure, Essigsäure, Oxalsäure ca. 50% Cellulose, letztere hält Oxycellulose (s. d.), denn sie liefert beim Destilliren mit Salzsäure 4 bis 5% Furfurol.

Das **Tunicin** (s. Handb. I, pag. 238) oder die Thiercellulose aus Ascidienmänteln ist nach WINTERSTEIN (901) [s. a. SCHÜTZE (902)] völlig identisch mit pflanzlicher Cellulose, es liefert bei der Hydrolyse gewöhnliche Dextrose, vielleicht daneben etwas eines anderen Zuckers. Auch nach HOPPE-SEYLER (902a) ist das Tunicin der Tunicaten gewöhnliche Cellulose. Nach AMBRONN (903) kommt diese Cellulose auch bei vielen anderen Thieren, Copapoden, Spinnen, Heuschrecken, Bienen, Crustaceen, Sepia etc. vor.

Die Pilze *Polyporus* und *Agaricus campestris* und die Bacterien halten nach DREYFUSS (904) wirkliche Cellulose, welche dem Schmelzen mit Kali nach LANGE widerstand und sich durch Aufschliessen mit fast concentrirter Schwefelsäure in Glycose umwandeln liess, daneben waren Pentosen-Gruppen vorhanden.

WINTERSTEIN (905) dagegen fand 2·5 bis 3·9% oder mehr Stickstoff in der aus Pilzen hergestellten Substanz. Sie enthielt etwas Glycose und daneben Essigsäure, [s. a. TSCHIRCH (906), welcher für den stickstoffhaltigen Stoff den Namen Mycin vorgeschlagen hat].

WINTERSTEIN hält den aus *Polyporus*-Arten erhaltenen Rückstand für Chitin mit einer Hemicellulose gemengt. (Ber. 28, pag. 167).

Nach GILSON (907) ist die Substanz, welche man aus den Pilzen *Claviceps purpurea* und *Agaricus campestris* nach den zur Isolirung der Cellulose dienenden Methoden (u. a. Behandlung mit chlorsaurem Kalium und Salpetersäure, Schmelzen mit Kali) erhält, nicht Cellulose, sondern das stickstoffhaltige Mycosin, welches nach $C_{14}H_{28}N_2O_{10}$ oder ähnlich zusammengesetzt ist, und die Substanz der Pilze, welche das Mycosin liefert, ist nach GILSON (908) identisch mit dem Chitin. GILSON (Compt. rend. vom 6. Mai 1895) erklärt den aus *Agaricus campestris* beim Kochen mit verdünntem Alkali und verdünnter Säure erhaltenen Rückstand für Chitin und für frei von Cellulose; in der That stimmt der Stickstoffgehalt (etwas über 6 $\frac{0}{0}$) hiermit überein.

Mit concentrirter Salzsäure liefern nach GILSON und nach WINTERSTEIN diese Substanzen Glycosamin, welches bekanntlich aus Chitin bei gleicher Behandlung entsteht.

Eigenschaften der Cellulose.

Vor Kurzem ist es GILSON (910) geglückt, Cellulose in Sphärokrystallen oder in kleinen Nadeln zu erhalten, indem er reine Cellulose oder auch Dünnschnitte von Pflanzen, welche er vorher durch Auswaschen mit Kali etc. vom Zellinhalt befreit hatte, mit SCHWEIZER's Reagens übergoss und nach partieller oder völliger Lösung langsam das Ammoniak der SCHWEIZER-schen Flüssigkeit verdunsten liess.

Im Innern der noch nicht ganz gelöst gewesenen Zellen schieden sich Nädelchen von Cellulose ab, und in der Flüssigkeit, welche grössere Mengen Cellulose enthielt, ein aus Sphärokrystallen bestehendes stärkeähnliches Pulver.

Diese Krystalle von Cellulose polarisiren anscheinend nicht das Licht, aber sie zeigen die Reactionen der Cellulose, speciell die Blaufärbung mit Jod und Schwefelsäure oder Chlorzink, und sie gehen mit concentrirter Schwefelsäure aufgeschlossen hydrolytisch in Dextrose über.

Zersetzungen der Cellulose.

Die Cellulose ist, wie früher angegeben, recht widerstandsfähig gegen Reagentien, aber dies ist nicht absolut, denn es verliert bekanntlich Filtrirpapier beim Kochen mit verdünnten Säuren einige Procente, und auch »Cellulosen« aus verschiedenen Materialien gaben an verdünnte Säuren beim Kochen stets mehr oder weniger ab, so nach WINTERSTEIN (911) Cellulose aus Tannenholz und Buchenholz ca. 3%, solche aus Kaffeebohnen 6·58%; an verdünnte Salpetersäure gab bei 60° Cellulose aus Tannenholz 3·4%, solche aus Buchenholz gegen 7% ab etc. S. ferner GUICHARD (912), nach welchem Oxalsäure kaum einwirkt, mehr dagegen verdünnte Salpetersäure, welche in Hydrocellulose verwandelt.

Wasser greift nach TAUSS (913) bei 100° wenig, bei höherer Temperatur mehr an, so zieht es bei 10 Atm. Druck (kochend) 13% der Cellulose aus, und die Lösung reducirt FEHLING'sche Lösung. Kochen mit Wasser bei 20 Atmosphären wandelt Cellulose in Hydrocellulose um.

HOPPE-SEYLER (914) erhielt beim Erhitzen von Cellulose mit Wasser im Platinrohr auf 200° nicht (wie früher im Glasrohr) aromatische Produkte, wohl aber Huminsubstanzen.

Schmelzendes Kali greift nach HOPPE-SEYLER (915) Cellulose unterhalb 200° C. nicht erkennbar an, bei 240° löst letztere sich ohne Braunfärbung, und es entstehen neben Gasen (hauptsächlich Wasserstoff) Ameisensäure, Essigsäure, Protocatechusäure, Brenzkatechin.

Digeriren mit Natronlauge von 5% und 10% löst ebenfalls mehr oder weniger aus Cellulose, und besonders, wenn die »Cellulose« vorher mit dem F. SCHULZE'schen Reagens behandelt war, giebt sie an Natronlauge ziemlich viel ab [s. WINTERSTEIN; sowie ferner HOFFMEISTER (916) in Bezug auf die mit Salzsäure und Kaliumchlorat erhaltene Cellulose]. Weiter lösen sich die aus SCHWEIZER's Reagens wieder gefällte Cellulose und wohl auch die in manchen Pflanzenstoffen in sehr fein vertheilter Form vorhandenen Cellulosen (917) in verdünntem Alkali auf.

Vielleicht ist in allen diesen Fällen GIRARD's Hydrocellulose, d. h. hydratisirte Cellulose, vorhanden.

Nach TAUSS (918) löst Natronlauge, mit welcher Cellulose unter Druck erhitzt wird, grosse Mengen der letzteren, so löst bei 5 Atmosphären Druck 8 proc. Natronlauge die Hälfte der Cellulose, und 14 proc. Natronlauge gar $\frac{3}{4}$ der Cellulose beim nachherigen Behandeln mit Wasser auf.

Cellulose wird ausser von den früher genannten Reagentien, concentrirter Schwefelsäure und SCHWEIZER's Reagens, auch nach CROSS und BEVAN (919) von einer Lösung von Chlorzink in concentrirter Salzsäure, sowie von einem Gemenge von 52 Cbcm. Schwefelsäure, 25 Cbcm. Wasser und 23 Cbcm. concentrirter Salzsäure (920) gelöst.

In Eisessig dagegen, mit oder ohne einen Tropfen Salzsäure, ist Cellulose nach HOFFMEISTER (921) so gut wie unlöslich.

Brom und Hypobromit geben nach COLLIE (896a) mit Cellulose u. a. etwas Bromkohlenstoff.

Cellulose wird von einem in den Würzelchen des Embryo von keimender Gerste vorhandenen Enzym angegriffen. [BROWN und MORRIS (922)]. Letzteres wirkt auch im Magen der Wiederkäuer, der Pferde (923) und der Schweine, so dass sich die Cellulose der genossenen Körner bald löst.

Permanganat greift Cellulose an und verwandelt sie in »amorphe Cellulose« (924).

Schwefelsäure verbindet sich bekanntlich mit Cellulose. HÖNIG und SCHUBERT (925) haben Cellulose bei Temperaturen, welche von 3° bis 40° lagen, in concentrirter Schwefelsäure gelöst, dann die Flüssigkeit mit absolutem Alkohol vermischt, worauf sich gelatinöse und z. Thl. Sphärokrystalle bildende oder durch Behandeln mit absolutem Alkohol in solche zu verwandelnde Massen von Cellulose-Schwefelsäuren abschieden, welchen durch Kochen mit absolutem Alkohol die Schwefelsäure entzogen wird.

Hierbei bleiben Substanzen, welche, je nach den Temperaturen, bei welchen die gepaarten Schwefelsäuren hergestellt waren, sich mehr der ursprünglichen Cellulose (s. Hydrocellulose) oder aber den aus Stärke auf gleiche Weise herzustellenden Produkten nähern, und sich durch die Wirkung auf FEHLING'sche Lösung, durch verschiedene Polarisation und durch verschiedenes Verhalten gegen Jodlösung von einander unterscheiden.

STERN (926) beschreibt Cellulose-Schwefelsäuren. $C_6H_8O_3(SO_4H)_2$ ist sehr unbeständig, $C_6H_9O_4SO_4H$ ist beständiger, u. s. w.

Theilweise oxydirte Cellulose (s. Oxycellulose) giebt nach CROSS und BEVAN 920) beim Destilliren mit verdünnter Salzsäure erhebliche Mengen Furfurol. [Dies kann auf Reste von Pentosanen oder Holzgummi zurückgeführt werden (TOLLENS, s. Sulfit- und Natroncellulose) oder aber auf oxydirte Bestandtheile der Cellulose, welche sich der Glycuronsäure nähern mögen.]

Verbindungen der Cellulose.

W. WILL (927) hat das sogen. Cellulose-Dinitrat näher untersucht. Es hält nach ihm den Stickstoff nicht als Salpetersäure. Digerirt man eine ätherische Lösung von Collodiumwolle mit Natronlauge längere Zeit, so erhält man schliesslich eine durch Säuren nicht mehr fällbare Lösung, welche reducirende Eigenschaften besitzt, aber doch keine Glycose enthält. Durch Erhitzen mit Phenylhydrazinacetat wird ein Osazon,

$C_{15}H_{14}N_4O_2$, gefällt, und mit Bleiessig entstehen Niederschläge, aus welchen Oxybrenztraubensäure isolirt wurde. Diese ist unkrystallisirbar, und ihre Salze sind leicht löslich, amorph, nur das Bleisalz ist in Wasser unlöslich.

Calciumsalz, $(C_3H_3O_4)_2Ca + 8H_2O$, wird aus concentrirter Lösung mit Alkohol körnig gefällt.

Strontiumsalz, $(C_3H_3O_4)_2Sr + 4H_2O$.

Cadmiumsalz, $(C_3H_3O_4)_2Cd + 4H_2O$.

Diese Säure (welche vielleicht die von HADOW (928) Pyroxylinsäure genannte Substanz ist) ist gegen Oxydationsmittel, wie Bromwasser und gegen Kalk oder Barytwasser beständig und nach WILL wahrscheinlich eine Ketonsäure (Oxybrenztraubensäure).

Das oben erwähnte Osazon, $C_{15}H_{14}N_4O_2$, ist identisch mit einem von NASTVOGEL (929) aus Dibrombrenztraubensäure erhaltenen und bildet hellgelbe Krystalle. Schmp. 205°. Es ist eine Säure und löst sich in verdünnten Alkalien.

Natriumsalz, $C_{15}H_{13}N_4O_2 \cdot Na$. Gelbe Nadeln. Schmelzpunkt 231°

Kaliumsalz, Nadeln. Schmp. 233°.

Ammoniumsalz, lange Nadeln. Schmp. gegen 200° unter Zersetzung.

Calciumsalz, $(C_{15}H_{13}N_4O_2)_2Ca$. Hellgelbe Nadeln. Schwer löslich in Wasser. Blei-, Kupfer-, Silbersalz sind gefärbte Niederschläge.

Aethylester, $C_{15}H_{13}N_4O_2 \cdot C_2H_5$. Aus dem Osazon durch Einleiten von Salzsäure in die alkoholische Lösung (927). Feine, lange, braungelbe Nadeln, Schmp. 149°.

Mit Salzsäure und Alkohol bildet das Osazon ein Anhydrid, aus welchem Salze, die von den obigen verschieden sind, gewonnen werden.

Nitrirte Cellulose erweicht in Essigäther und bildet beim Durcharbeiten eine gallertartige oder plastische Masse, welche sich zu Blättern auswalzen und zu Fäden oder Strängen pressen lässt.

Werden die feuchten Blätter zu Stückchen von Würfelform oder anderer Gestalt zerschnitten und dann getrocknet, so bilden sie das »rauchschwache oder rauchlose Schiesspulver« (930).

Ausser nitrirter Cellulose mögen noch manche Zusätze angewandt werden.

Ferner sind andere »rauchlose Pulver (931)« mit Nitrocellulose und Nitroglycerin hergestellt (Ballistit u. s. w.).

Nicht zu hoch nitrirte Cellulose löst sich in Nitroglycerin unter Bildung einer gallertartigen Masse, der »Spreng-Gelatine«, welche mit äusserster Heftigkeit explodirt, falls ein in der Gallerte befindlicher, meist Knallquecksilber enthaltender Zünder durch eine Zündschnur zur Explosion gebracht wird. Die Sprenggelatine verbrennt in Berührung mit einer gewöhnlichen Flamme ohne Explosion. Je nach der Menge oder Art der Bestandteile oder anderer Zusätze erhält man verschieden benannte Arten von Sprenggelatine. (Näheres über aus Cellulose dargestelltes Schiesspulver, s. Handwörterbuch, Bd. XI, Art. Sprengstoffe.)

Nach VOSWINKEL (932) erhält man gelatinirte Nitrocellulose, wenn man Cellulose mit einem Gemenge von Chlorzinklösung, Essigsäure und rauchender Salpetersäure einige Tage bei 10 bis 15° C. behandelt. Die so entstandene Gelatine wird mit Wasser ausgeknetet und dann getrocknet.

Die in Mischungen von Alkohol und Aether lösliche nitrirte Cellulose ist die Grundmasse des Celluloids, sie wird mit Campher, Alkohol und zuweilen Toluol zu einer plastischen Masse verarbeitet, welche bei langsamem Trocknen hart wird, und aus welcher durch mechanisches Bearbeiten, sowie durch Pressen bei 80 bis 90°, wobei die Masse erweicht, die verschiedensten Gegenstände hergestellt werden [s. VINCENT (933)]. Beimischung von Zinnchlorür soll es weniger leicht verbrennlich machen (934).

Mit Hilfe von Nitrocellulose kann Cellulose in feinen, glänzenden Fäden, welche der Seide ähnlich sind, hergestellt werden.

Nitrocellulose, welche aus Lösungen von 10 bis 12% Gehalt, welche mit verdünnter Schwefelsäure versetzt sind, durch Austritt aus kleinen Oeffnungen in Wasser gelatinös gefällt ist, wird durch Indiehöheziehen zu feinen Fäden ausgezogen und auf Walzen aufgewickelt. Die so erhaltene, sehr leicht verbrennliche oder explosive Substanz wird durch kalte Digestion mit Schwefelammonium denitrirt und bildet dann glänzende Fäden, welche als »künstliche Seide« benutzt werden (896a, pag. 46).

Cellulose-Zinkoxyd. Aus einer Lösung von Cellulose in concentrirtem Chlorzink wird durch Alkohol ziemlich feste Cellulose, welche 18 bis 25% ZnO enthält, gefällt, welche, durch Auspressen aus engen Oeffnungen und Leiten in Alkohol in Fadenform erhalten und, durch Extrahiren mit verdünnter Salzsäure von Zink befreit und nach dem Trocknen verkohlt, in elektrischen Glühlampen als Lichtgeber dienen kann [Cross und Bevan (896a, pag. 8)].

Wenn eine Lösung von Cellulose in Kupferoxyd-Ammoniak mit Zink digerirt wird, wird das Kupfer entfernt, und die farblose Flüssigkeit enthält Cellulose in ammoniakalischem Zinkoxyd.

Aus Lösungen der verschiedensten Stoffe nimmt Cellulose die letzteren theilweise auf. Hierzu gehören nicht nur alkalische Substanzen, Baryt, Thonerde etc., sondern auch Tannin etc. (896a).

Cellose-Tetracetat, s. im Nachtrage.

Cellulose-Pentacetat, $nC_6H_5(C_2H_3O_2)_5$. Erhitzt man nach Cross und Bevan (935) Essigsäure-Anhydrid mit etwas Chlorzink zum Sieden, trägt Baumwolle ein und erhitzt 16 Stunden lang, so erhält man das Pentacetat, welches mit Wasser ausgefällt wird.

Es ist bemerkenswerth, dass hier 5 Essigsäuregruppen von der Cellulose aufgenommen werden (s. o.), während das Nitrat auf C_6 höchstens 3 Mol. NO_3 enthält. FRANCHIMONT (936) hatte bei kürzerem Kochen von Cellulose mit Essigsäure-Anhydrid und etwas Schwefelsäure oder Chlorzink Derivate mit weniger Essigsäure erhalten, von welchen eins mikroskopische Prismen oder Nadeln bildet.

Das Pentacetat löst sich in Essigsäure und in siedendem Nitrobenzol, ferner in Salpetersäure, und Salpetersäure mit Schwefelsäure, und wird hieraus durch Wasser wieder ausgefällt. Verdünnte Säuren spalten es nicht, wohl aber verdünnte Alkalien.

Uebermangansaures Kali ist ohne Wirkung.

Cellulose-Monobenzoat, $C_6H_9O_4 \cdot C_7H_5O_2$. Entsteht nach CROSS und BEVAN (937) beim Behandeln von Cellulose mit 15 proc. Natronlauge und Benzoylchlorid.

Cellulose-Dibenzoat, $C_6H_8O_3(C_7H_5O_2)_2$. Die aus SCHWEIZER's Reagens gefällte Cellulose wird in Natronlauge gelöst und dann mit Benzoylchlorid geschüttelt (937). Es bilden sich auch andere Benzoate. In Acetanhydrid gelöst und mit Natriumacetat gekocht, liefert das Dibenzoat, wie es scheint, Cellulose-Monobenzoat-Triacetat.

CROSS und BEVAN (938) sowie PEARS (939) haben vergebens versucht, die Molekular-Gewichte der Cellulose-Ester zu bestimmen.

Bringt man mit 15 proc. Natronlauge behandelte und abgepresste Cellulose nach CROSS und BEVAN (940) mit Schwefelkohlenstoff zusammen, so schwillt sie sehr auf und löst sich nachher in Wasser zu einer schleimigen Flüssigkeit [Viscoid (941)], welche durch Stehen, durch Erwärmen, durch Säuren und Alkalien gefällt wird, indem Dissociation stattfindet, und Cellulose in Freiheit gesetzt wird.

In der Lösung sind Verbindungen von Cellulose mit Alkali und Schwefelkohlenstoff d. h. Thiocarbonat von der allgemeinen Formel $CS\genfrac{}{}{0pt}{}{OX}{SNa}$, worin X Cellulose bedeutet, enthalten (942).

Das Produkt giebt beim Verdunsten auf Glasplatten schöne, durchsichtige Häute von Cellulose, und diese amorphe Masse scheint ähnlicher Anwendungen wie das Celluloid fähig zu sein, vor welchem sie den Vortheil haben würde, dass die betreffenden Gegenstände nicht die leichte Entzündlichkeit des Celluloids besitzen.

Quantitative Bestimmung der Cellulose.

Dem früher Mitgetheilten möge Folgendes hinzugefügt werden.

Zum Zweck der analytischen Gewinnung reiner Cellulose sind ausser der Methode von F. Schulze mit chlorsaurem Kali und Salpetersäure folgende Methoden vorgeschlagen:

1. Hoffmeister (945) übergiesst die Substanz mit 6 oder mehr Theilen Salzsäure von 1·05 spec. Gew. und fügt so viel chlorsaures Kalium hinzu, wie sich löst. Nach 24 Stunden, oder auch bei harten Substanzen später, verdünnt man, wäscht mit kaltem und heissem Wasser, digerirt mit schwachem Ammoniak im Wasserbade, wäscht mit Wasser, Alkohol und Aether. Pfeiffer (946) weist darauf hin, dass bei diesem Verfahren keine Sicherheit vorhanden ist, dass alles ausser der Cellulose in Lösung geht, Stärke z. B. hat sich als sehr widerstandsfähig erwiesen.

2. Cross und Bevan (896a, pag. 95, 946a) wenden zur Bestimmung von Cellulose in Vegetabilien, speciell in der Jutefaser, die Methode des Chlorirens an.

a) 5 Grm. Substanz werden zur Vorbereitung auf das Chloriren 30 Minuten lang mit 1proc. Natronlauge gekocht, dann gut ausgewaschen, ausgedrückt, und

b) in einem Becherglase, in welches man einen langsamen Chlorgasstrom einleitet, $\frac{1}{2}$ bis 1 Stunde mit Chlor behandelt.

c) Die goldgelb gewordene Faser wird ein- oder zweimal mit Wasser gewaschen und dann mit einer Lösung von 2 Thln. Natriumsulfit und 0·2 Thln. Aetznatron gekocht, und dann

d) mit heissem Wasser gewaschen und schliesslich mit schwachen Lösungen von Natriumhypochlorit oder Kaliumpermanganat gebleicht, mit verdünnter schwefliger Säure, dann mit Wasser gewaschen, getrocknet. So erhält man aus Jute 80 bis 84% Cellulose.

3. LANGE (947) empfiehlt zur Cellulose-Bestimmung in Vegetabilien Schmelzen und Eintrocknen mit Kaliumhydroxyd, welches nach ihm und nach HOPPE-SEYLER (948) selbst bei 200° Cellulose nicht angreift, dagegen die incrustirenden Stoffe entfernt.

Je 10 Grm. Substanz (Holz, Torf, Koth etc.), 30 bis 40 Grm. Kaliumhydroxyd, 30 bis 40 Cbcm. Wasser werden im Oelbade mit Thermometer in einer tubulirten Retorte geschmolzen und abgedampft, bei 140° tritt Schäumen ein, dies beruhigt sich allmählich und, wenn nach etwa 1 Stunde 180° erreicht sind, ist die Masse zusammengefallen. Man lässt auf 80° erkalten, löst in warmem Wasser, spült in ein Becherglas, übersättigt mit verdünnter Schwefelsäure und macht mit Natronlauge schwach alkalisch.

Die abgeschiedene Cellulose wird auf einem durchlöcherten Platinconus abgesogen, mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen, getrocknet, gewogen und in ihr der Aschengehalt bestimmt und abgezogen.

Die erhaltenen Procente sind etwas höher als die nach F. SCHULZE erhaltenen, z. B. Buchenholz 53 bis 54%, Eichenholz 55 bis 56%, Tannenholz 50 bis 51% Cellulose, während z. B. BADER (949a) im Fichtenholz nach F. SCHULZE's Methode 47 bis 53% gefunden hat. Die Aus-

führung der LANGE'schen Methode soll 5 bis 6 Stunden beanspruchen. (In Versuchen von SÜRINGAR*) ist besonders wegen des langsamen Filtrirens der Flüssigkeiten mehr Zeit nöthig gewesen).

SCHRÖDER (949) empfiehlt, das Erhitzen mit Kali im Autoclaven auszuführen.

Nach Versuchen von SÜRINGAR*) wird etwas zu wenig Cellulose nach LANGE's Methode erhalten, denn Cellulose, welche nach LANGE aus Holz und anderen Materialien erhalten war, lieferte beim nochmaligen Schmelzen weniger Cellulose, als die angewendete Menge.

4) Das bekannte, seinen Zweck vortrefflich erfüllende Weender-Verfahren von HENNEBERG liefert nicht reine Cellulose, sondern noch stark mit incrustirenden Stoffen verunreinigte Rohfaser oder Holzfaser; worauf HENNEBERG selbst und ferner TOLLENS, sowie E. SCHULZE u. a. aufmerksam gemacht haben. Die Rohfaser enthält u. A. recht viel Pentosan und wohl auch Methoxyl-Gruppen.

Zur Erleichterung der HENNEBERG'schen Weender-Rohfaserbestimmung benutzt

a) WATTENBERG (950) Schalen mit blauem Rande im Innern, wodurch der Raum von 200 Cbcm. bequem bezeichnet wird, und eine einfache Hebervorrichtung, welche durch einen mit Gaze bespannten Trichter die Flüssigkeit absaugt.

b) HOLDEFLEISS (951) bringt die Substanz in ein birnförmiges Gefäss mit oberer und unterer Oeffnung, die untere ist während der Operation erst durch Glaswolle und dann durch Kautschuk verschlossen. 200 Cbcm. einer $1\frac{1}{4}$proc. Schwefelsäure werden mit der Substanz eingebracht, und nun wird durch Einleiten von Wasserdampf $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht, darauf wird nach Lüftung des unteren Verschlusses die Flüssigkeit entfernt, und der

*) Persönl. Mittheilung.

Rückstand 2 Mal mit heissem Wasser gewaschen, dann setzt man 200 Cbcm. der $1\frac{1}{4}$ proc. Kalilauge zu, kocht mit Dampf, wäscht nachher mit Wasser, Alkohol und Aether, trocknet nach Einbringung in einen Tiegel, wägt, glüht und zieht die Asche ab. Die Differenz ist die Rohfaser.

Stift (951a) stellt die Birne von Holdefleiss aus 2 in einander geschliffenen Theilen her, von denen der untere, welcher den Asbest und die Substanz aufnimmt, nach beendetem Kochen von dem oberen Theile getrennt und für sich getrocknet und gewogen wird.

Withers (952) kocht die zu analysirende Substanz erst mit Alkali, dann mit Säure.

5) Hönig (953) verbindet die Rohfaserbestimmung mit derjenigen der Stärke nach seiner Glycerinmethode (s. Stärke-Bestimmung).

Er kocht das durch Alkohol und Aether niedergeschlagene Gemenge von Rohfaser und Stärke mit Wasser und etwas Salzsäure, welche letztere ohne Einfluss auf die Cellulose sein soll, filtrirt, wäscht, trocknet und bestimmt die Asche darin.

Die Hönig'sche Methode des Erhitzens mit Glycerin ist von Huston und Mc. Bride (955a) einer Prüfung unterzogen und nicht von Vortheil befunden worden; in der so erhaltenen Rohfaser sind noch die Pentosane und auch erhebliche Mengen von Eiweissstoffen enthalten. Auch andere hierher gehörende Versuche über die Einwirkung von Alkali, Alkalisilicat, Borax, Natriumcarbonat etc. auf Cellulose etc. finden sich (955a) angegeben.

6) Gabriel (955) erhitzt 2 Grm. Substanz mit 60 Cbcm. Glycerin-Kali (33 Grm. Aetzkali in 1 Liter Glycerin gelöst) in einem 250 Cbcm. Kolben allmählich auf 180°. Nach dem Aufhören des Schäumens lässt man etwas abkühlen und giesst in 200 Cbcm. siedendes Wasser. Man lässt absitzen, kocht 2 Mal mit Wasser, dann mit Wasser

und etwas Salzsäure aus, wäscht mit Wasser, Alkohol, Aether etc. Die Zahlen sind denen der Weender-Rohfaser-Methode in vielen Fällen sehr nahestehend. Filtrirpapier mit 93 % aschenfreier Trockensubstanz gab 84·37 % »Cellulose« oder Rohfaser.

Oxycellulose (Handb. I, pag. 232).

Mit diesem Namen werden die aus der Cellulose mit den verschiedensten Oxydationsmitteln erhaltenen Produkte bezeichnet.

a) Schon vor langer Zeit hatten BERTHELOT u. A. gefunden, dass Baumwollenzeug beim Bleichen mit Chlorkalklösung zuweilen brüchig und zerstört wird.

WITZ (956) hat dies sehr genau studirt und gefunden, dass die Baumwolle beim Brüchigwerden Sauerstoff aufnimmt, und die so entstandene Substanz mit kohlensaurem Natron gelbbraun wird und jetzt die Eigenschaft hat, basische Farbstoffe, wie Methylenfarbstoffe (s. a. CROSS und BEVAN) und Safranin energisch anzuziehen und saure Farbstoffe abzustossen, dagegen verhält sich nicht veränderte Baumwolle den Farbstoffen gegenüber indifferent. Diese Oxycellulose bildet sich nach WITZ mit den verschiedensten Oxydationsmitteln, mit Ozon, besonders am Sonnenlicht, also bei der Rasenbleiche etc.

Diese Oxycellulose ist in verdünnten Alkalien wenig oder kaum löslich, sie hält nach NASTJUKOFF (957) Cellulose, von welcher beim Schmelzen mit Kali (nach LANGE) 60 bis 69 % zurückbleiben.

Die Zusammensetzung nähert sich der Formel $C_{24}H_{40}O_{21}$.

Mit Phenylhydrazin entsteht nach NASTJUKOFF ein gelbes Osazon mit nur 0·28 % Stickstoff.

b) Von CROSS und BEVAN (958) ist aus Baumwolle mit 6 proc. Salpetersäure circa 30 % der Baumwolle an einer Substanz erhalten, welche der obigen Oxycellulose nahe steht, sich aber von ihr dadurch unterscheidet,

dass sie in verdünntem Kali und Ammoniak löslich ist. Sie bildet mit Phenylhydrazin ein gelbes Osazon.

Eine ähnliche Substanz ist vor langer Zeit von SACC (958a) und PORTER (958b) aus Holz mit Salpetersäure erhalten und als »künstliche Pectinsäure aus Holz« beschrieben. LINDSEY und TOLLENS (959), sowie FLINT (960) und TOLLENS haben sie neuerdings wieder hergestellt und untersucht.

100 Grm. Fichten- oder Tannenholzsägespähne werden 5 bis 6 Stunden mit 1000 Grm. Salpetersäure von 1·4 spec. Gew. und 200 Grm. Wasser in einer grossen Retorte im Wasserbade erwärmt; die in der Flüssigkeit gebliebene weissliche Masse wird auf Trichtern mit Filtrirplatte und Glaswolle abgesogen oder (nach unveröffentlichten Versuchen von TROMP DE HAAS und TOLLENS) auf Sternfiltern aus gehärtetem Filtrirpapier abfiltrirt, mit Alkohol angerührt, gepresst und dies mehrfach wiederholt, bis die Salpetersäure entfernt ist, dann wird mit Aether digerirt und die Masse über Schwefelsäure getrocknet, die Ausbeute ist 10 bis 16 $\frac{0}{0}$ des Holzes.

Diese Oxycellulose löst sich in verdünntem Kali und Ammoniak (961) zur dicklichen Flüssigkeit, Zusatz von Säure schlägt sie wieder nieder.

Jodlösung färbt sie in trocknem Zustande violett. Farbstoffe werden zum Theil absorbirt.

Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure hat wenig Einwirkung.

70 proc. Schwefelsäure löst diese Oxycellulose, und beim darauf folgenden Kochen der mit Wasser stark verdünnten Masse entsteht nach TROMP DE HAAS und TOLLENS viel einer krystallisirten Glucose, welche nach Polarisation und Osazonbildung fast reiner Traubenzucker ist. Pentosenreaction ist nicht vorhanden.

Wird Oxycellulose mit Salzsäure (s. Pentosen-Bestimmung) destillirt, so erhält man ziemlich viel Furfurol, und dies nach CROSS, BEVAN und BEADLE (962)

besonders, wenn man die Oxycellulose in einem Gemenge von Schwefelsäure und Salzsäure vorher löst; so erhielten die Genannten (963) 12·5 % Furfurol, und TROMP DE HAAS und TOLLENS (964) erhielten sowohl aus nicht vorher aufgeschlossener, als auch aus aufgeschlossener Oxycellulose aus Fichtenholz circa 3 % Furfurol, obgleich nach 4 stündiger Destillation mit Salzsäure die Furfurolbildung noch nicht abgeschlossen war.

Wenn Baumwolle mit Chromsäurelösung behandelt wird, liefert sie nach CROSS, BEVAN und BEADLE (962) Produkte, welche beim Destilliren mit Salzsäure mit der Behandlung steigende Mengen Furfurol geben.

Beim Schmelzen von Fichtenholz-Oxycellulose mit Kali wurden ca. 20 % Cellulose erhalten.

Die Zusammensetzung der mit Chlorkalk und der mit Salpetersäure erhaltenen Produkte ist durchschnittlich folgende gewesen:

	WITZ (NÖLTING)		CROSS u. BEVAN	LINDSEY, FLINT u. TOLLENS		NASTJUKOFF
C	43·29	43·90	43·31	43·31	42·32	42·75
H	6·11	6·85	5·39	6·19	6·05	6·07
O	50·60	49·25	51·30	50·40	51·63	51·18

und es ergiebt sich, dass fast stets mehr Sauerstoff, als dem Verhältniss H_2O entspricht, gefunden ist, und Formeln wie $C_{18}H_{30}O_{16}$, $C_{24}H_{40}O_{21}$, $C_{36}H_{60}O_{31}$ etc. sind gegeben. Wahrscheinlich sind die obigen Produkte Gemenge oder Verbindungen von Cellulose, $C_6H_{10}O_5$, und einer oxydirten Cellulose $C_6H_{10}O_6$ oder $C_{12}H_{20}O_{21}$, vielleicht sind Gluconsäure oder sogar Glucuronsäure, $C_6H_8O_6$, darin (s. a Pectinstoffe).

c) In neuester Zeit bezeichnen CROSS, BEVAN und BEADLE (963) auch die aus verschiedenen Materialien, wie Stroh und Spartgras durch Kochen mit Natron und nachfolgendes Bleichen mit Chlor oder Chlorkalk

abgeschiedenen Rohstoffe zur Papierfabrikation als »Oxycellulose« und führen an, dass diese beim Destilliren mit Salzsäure z. B. 12·5 % Furfurol geben.

Ferner sollen ähnliche Stoffe beim Keimen von Getreidekörnern entstehen.

Holz- und Ligninsubstanzen.

In den verholzten Zellen, deren Wand stark mit incrustirenden Stoffen beladen sind, muss man 3 Substanzen annehmen, welche mehr oder weniger mit einander verbunden sind.

a) Cellulose.

b) Holzgummi oder Pentosan (Xylan), d. h. die Substanz, welche bei der Hydrolyse Pentosan (besonders Xylose) liefert.

c) Stoffe, welche wahrscheinlich der aromatischen Gruppe angehören.

Die Stoffe b und c werden häufig zusammengeworfen und gemeinschaftlich als **Lignin** beschrieben. Die Stoffe c sind noch nicht für sich rein hergestellt worden.

Dass Cellulose und Holzgummi in den verholzten Zellen vorhanden sind, ergiebt sich daraus, dass sie aus dem Holze zu gewinnen sind. Sie sind jedoch wahrscheinlich mit einander in Verbindung, denn es gelingt, wie z. B. Hoffmeister gezeigt hat, weder mit Schweizer's Reagens die Cellulose, noch wie z. B. Allen und Tollens gezeigt haben, mit Natron das Holzgummi durch wiederholte Extraction einigermaassen vollständig herauszulösen, und nur durch abwechselnde Behandlung mit diesen Reagentien war es Hoffmeister möglich, nach und nach das Holz aufzulösen.

Eintrocknen und Schmelzen von Holz mit Kali bei 180 bis 185° entfernt dagegen nach Lange (947) die Ligninsubstanzen und hierin das Holzgummi, so dass der Rückstand reine Cellulose ist (s. o. Cellulosebestimmung).

Hoppe-Seyler und Lange glauben deshalb, dass das Holz eine Verbindung von Cellulose und »Ligninsäuren« sei, welche esterartig constituirt ist und unter Wasseraufnahme gelöst wird.

(Lange nennt das mit verschiedenen schwachen Lösungsmitteln von anderen Beimengungen befreite Holz »Lignin«. Es ist dies eine Bezeichnung, welche mit dem obigen allgemein gebrauchten Begriff des Lignins als Theil des Holzes neben der Cellulose im Widerspruch steht.)

Stoffe (c, s. o.) aus der aromatischen Gruppe werden im Holze vorhanden sein, und dies wird besonders durch die Beobachtungen von Cross und Bevan (965) bekräftigt, welche durch Behandlung von verholzten Substanzen mit Chlor und Brom Substanzen wie Mairogallol, $C_{18}H_7Cl_{11}O_{10}$ und Leucogallol, $C_{18}H_{10}Br_{12}O_{14}$, welche ursprünglich aus Pyrogallol erhalten worden sind, darstellten.

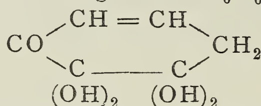
Cross und Bevan fassen die Verbindung von Cellulose mit dem aromatischen Bestandtheil und vielleicht auch dem Holzgummi unter dem Namen Lignocellulose zusammen, und sie glauben, dass in einigen verholzten Fasern, besonders der Jutefaser, ein mehr Sauerstoff als die Cellulose haltender Körper, also wohl Oxycellulose, vorhanden sei, der eine bestimmte Verbindung, das eigentliche Lignin oder Lignon, $C_{76}H_{80}O_{37}$, mit den übrigen Stoffen bilde.

Es sollen in diesem Lignin oder Lignon Gruppen vorhanden sein, welche resp. Essigsäure und Furfurol [letzteres jedenfalls zum Theil aus dem Holzgummi (Tollens)] liefern.

In einer neuen Abhandlung (965a) geben Cross und Bevan die Formel $C_{19}H_{22}O_9$, in welcher

$C_6\ H_6\ O_3$, von ihnen »Keto-R-Hexengruppe« genannt.
$C_{11}H_{10}O_4$, ein Furfurol gebender Complex.
$2\,C\ H_3\ O$, zwei Oxmethylgruppen.
$C_{19}H_{22}O_9$ vorhanden sind; die obige Formel muss also $C_{17}H_{16}O_7(OCH_3)_2$ geschrieben werden (896 a).

Die Keto-R-Hexengruppe ist nach CROSS und BEVAN (896 a; pag. 77 u. 137) [diese Formel enthält $C_6H_8O_5$ und kann folglich nur $C_6H_6O_4$ geben (s. o.)],



sie ist unter Verlust von Wasser mit den übrigen Gruppen vereinigt.

Jutefaser absorbirt nach CROSS und BEVAN (896 a) 16 bis 17 % Chlor und hiervon tritt die Hälfte, d. h. 8 bis 8·5 % als HCl auf.

Aus der Jute erhält man mittelst der Chlor-Methode n CROSS und BEVAN 75 % Cellulose [PEARS (966)] (80 bis 84 % s. o.).

Wird mit Chlor und dann mit Wasser oder verdünntem Alkali behandelte Jutefaser mit Natriumbisulfit betupft, so entsteht eine schön rothe Farbe (967)

Aus einem Gemenge von Eisenchlorid und Ferricyankaliumlösung schlägt Lignocellulose bis zu 80 % ihres Gewichtes an Cyaneisen auf sich nieder (968).

Beim Erhitzen von Jutefaser mit schwacher Salpetersäure auf 90° und auch beim Lösen der Jutefaser in Schwefelsäure in der Kälte entsteht nach CROSS und BEVAN (896a) Essigsäure, diese ist nach diesen Autoren ein Produkt der Hydrolyse der neben Cellulose vorhandenen Stoffe (des Lignons nach CROSS und BEVAN).

Die sogenannte Ligninreaction auf verholzte Zellen giebt ausser den früher genannten Stoffen (be-

sonders Anilinsulfat und Phloroglucin mit Salzsäure) auch Indol (969) mit Schwefelsäure von 1·2 spec. Gew. (schön kirschroth), sowie Methyl-Indol (970) in Alkohol gelöst und mit concentrirter Salzsäure versetzt, ferner nach Ihl (971) Pyrrol, Resorcin, Pyrogallol, Hydrochinon, Thieröl, Tabaksaft (letztere, weil sie Pyrrol enthalten) mit Salzsäure. Nach Nickel (972) giebt ferner Piperidin mit verdünnter Schwefelsäure mit Lignin gelbe Reaction, ebenso Hydrazinsulfat (972a). (Auch Coniin reagirt nach Hofmann). Phloroglucin und Salzsäure färben nach v. Höhnel [s. Hanausek (973)] auch mit Rohrzucker getränktes und dann getrocknetes reines Filtrirpapier roth.

Ihl sowie Nickel (972) glauben, dass diese Reactionen, sowie Rothfärbung von Holz in einer farblosen Lösung von Fuchsin in schwefliger Säure beweisen, dass Holz oder Lignin Aldehydgruppen enthalten.

Pyridin, Picolin und Lutidin reagiren nach Ihl (971) nur langsam und schwach auf Holz, während Pyrrol bekanntlich (mit Salzsäure) schnell schöne rothe Färbung hervorbringt. Lepidin und Schwefelsäure färben Holz roth [Ihl (974)].

Thiophen, Alkohol und concentrirte Schwefelsäure färben Holz grün [Ihl (974)].

Bei den Holzstoffreactionen darf man die Reagentien nicht eintrocknen lassen, weil sich dann auch bei Abwesenheit von Lignin leicht Röthung einstellen kann [v. Höhnel (975)].

Lange (976) erhielt aus den schwach alkalischen Laugen, welche er durch Lösen der Schmelze aus Holz und Kali (s. o.) in Wasser und annäherndes Neutralisiren erhalten und von der Cellulose getrennt hatte, durch Fällen mit Schwefelsäure, Auswaschen etc. dunkle Substanzen, welche aus »Ligninsäuren« bestehen.

Die Ligninsäuren sind hellbraun, pulverig, amorph, sie werden durch Alkohol in einen löslichen und einen

unlöslichen Theil getrennt. Der lösliche Theil hält ca. 61 % C und 5·3 % H, der unlösliche Theil 59 % C und 5·3 % H; beim Rechnen mit diesen Zahlen erhält man $C_{24}H_{24}O_{10}$ oder $C_{21}H_{24}O_{11}$ oder ähnliches, und man sieht, dass diese Formeln sich einerseits denen des Pyrogallols, andererseits denen der Huminsubstanzen nähern (s. u. Natron- u. Sulfitlauge).

Keinesfalls sind diese Stoffe als solche in dem Holze enthalten, sie werden Zersetzungsprodukte der eigentlichen incrustirenden Stoffe (d. h. des Lignins) sein, und, wenn letzteres z. B. aldehydische Gruppen enthält, werden diese in die betreffenden Säuren oder anderweitig umgewandelt sein (Tollens).

Ausser den Ligninsäuren entstehen bei der obigen Kalischmelze auch Brenzkatechin, Protecatechusäure, Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure.

Die Ligninsäuren addiren mit Natriumamalgam Wasserstoff, indem sie sich entfärben. In Ammoniak gelöst geben sie mit Chlorbarium flockige Bariumverbindungen wechselnder Zusammensetzung, in Natronlauge gelöst mit Benzoylchlorid flockige Niederschläge.

Die Ligninstoffe geben im Gegensatze zu reiner Cellulose, welche kein Methyljodür liefert, nach Benedict und Bamberger (977) beim Destilliren mit Jodwasserstoff erhebliche Mengen Methyljodür, und folglich ist dies auch beim Holz der Fall. Die auf 1000 Thle. Substanz berechnete Menge des erhaltenen Methyls wird »Methylzahl« genannt (s. u.).

Die bei der industriellen Verarbeitung von Holz auf Cellulose erhaltenen Flüssigkeiten, in welchen die Ligninsubstanzen enthalten sein müssen, sind von Lindsey und Tollens (978), Streeb (970) (und Tollens), Harpf (979) u. A. untersucht worden.

Die Abfalllauge des Natronprocesses giebt mit Salzsäure einen flockigen, braunen Niederschlag, welcher

gewaschen und getrocknet nach STREEB (970) 63 bis 65% Kohlenstoff und 5·1 bis 5·4% Wasserstoff enthält und einigermaassen der Formel $C_{24}H_{22}O_9$ entspricht, und zu der für die »Ligninsäuren« LANGE's berechneten Formel $C_{24}H_{24}O_{10}$ oder O_{11} passen würde.

In der Abfallflüssigkeit des Sulfitprocesses (der sogen. »Sulfitlauge« fanden LINDSEY und TOLLENS (978) ausser Mannose, Dextrose, Pentosan etc. als Hauptmenge eine Gummisubstanz, welche durch Bleiessig, durch concentrirte Salzsäure, durch Brom fällbar ist, und welche mit Lösungen von thierischem Leim dicke, flockige Niederschläge giebt.

Die Bleiniederschläge, sowie die daraus abgeschiedenen Substanzen enthalten eine Säure des Schwefels, welche mit der organischen Substanz wohl als Sulfonsäure verbunden ist.

Als die »Sulfitlauge« vorher mit kohlensaurem Kalk gesättigt und filtrirt war, fällte nach STREEB (970) aus der eingedampften Flüssigkeit Alkohol das Calciumsalz der obigen Säure.

LINDSEY und TOLLENS (978) fanden $C_{26}H_{30}SO_{12}$ als Zusammensetzung der Substanz und constatirten, dass 2 Methyl als Methoxyl darin sind, sodass die schwefelfreie Substanz $C_{24}H_{24}(CH_3)_2O_{12}$ oder eine ähnliche Formel besitzt.

STREEB fand für die in dem oben beschriebenen Calciumsalz enthaltene Säure, welche ebenfalls Methoxyl enthielt, $C_{33}H_{39}(CH_3)_3S_2O_{20}$, und für die schwefelfreie Substanz, welche durch Erhitzen der schwefelhaltigen-Substanz oder auch der rohen Sulfitlauge mit Kalk auf 170° und Ausfällen mit Säure erhalten wurde, $C_{33}H_{33}(CH_3)_3O_{13}$.

Die schwefelfreie Ligninsäure ist im Gegensatze zu der schwefelhaltigen besonders bei Gegenwart von etwas Salzsäure ziemlich schwer in Wasser löslich. Es folgt aus diesen Eigenschaften, dass bei dem

»Sulfitprocess« die an sich in Wasser schwer lösliche Ligninsubstanz durch Einwirkung der schwefligen Säure in eine Sulfonsäure verwandelt und, da diese leicht löslich ist, aus dem Holze entfernt wird.

Zur Prüfung auf die Gegenwart von nur mechanisch durch Schleifen mit Wasser zerkleinertem Holz (Holzschliff) in Papier benutzt man die Ligninreagentien, speciell Phloroglucin und Salzsäure, welche mit den Sulfit- oder Natron-Holzstoffen wenig oder kaum Reaction geben.

Es ist auch versucht worden, quantitativ den Holzschliff zu bestimmen.

Rohes geschliffenes Holz reducirt nach Godeffroy und Coulon (980) Goldchlorid beim Kochen. Nach Finkener (981) ist dies zur quantitativen Bestimmung von Holzschliff in Papier nicht zu brauchen.

Benedict und Bamberger (977) finden die Procente an Lignin des Holzes durch Destillation mit Jodwasserstoff und Bestimmung des als Jodmethyl übergegangenen Jods mit Hilfe von alkoholischer Silbernitratlösung in einem besonderen Apparat, welcher Jodwasserstoff und freies Jod zurückhält.

Holz von Fichten, Rothföhren, Tannen, Aspen, Akazien, Eschen etc. liefert auf diese Weise 1·86 bis 2·88 % Methyl (oder Methylzahlen von 18·6 bis 28·8), trocknes Lärchenholz 1·99 %, Rothbuchenholz 3·02 % Methyl.

Reine Cellulose giebt kein Jodmethyl, Sulfit- und Natron-Cellulose gaben wenig Jodmethyl (Methylzahl 3·3 = 0·33 %).

Huminstoffe.

Berthelot und André (982) haben die beim Erhitzen von Rohrzucker mit Salzsäure entstehenden Huminstoffe neuerdings ausführlich untersucht.

Die dunkle, in Wasser sehr wenig lösliche Masse ist nach BERTHELOT und ANDRÉ eine Säure, deren Anhydrid $C_{18}H_{14}O_6$ ist. Diese Huminsäure bildet je nach der Art des Trocknens Hydrate (z. B. $C_{18}H_{16}O_7$ bei 100°) mit mehr oder weniger H_2O.

Diese Huminsäure bildet beim Digeriren mit Kali, Natron, Kalk, Baryt, Salze, welche beim Auswaschen ca. ein Aequ. Base zurückhalten.

Kaliumsalz, $C_{18}H_{15}O_7K + H_2O$.

Natriumsalz, $C_{18}H_{15}O_7Na + H_2O$. In dem Calciumsalz und dem Bariumsalz ist etwas mehr Ca oder Ba gefunden, als diesem Verhältniss entspricht.

Ammoniumsalz, $C_{54}H_{47}NO_{19}$ ($= 3C_{18}H_{16}O_7 + NH_3 - 2H_2O$).

Ursprünglich scheinen auch Salze gebildet zu werden, welche mehr (z. B. 3 Aequ.) Kalium enthalten, welche aber mit Wasser zersetzt werden.

Huminsäure absorbirt in Berührung mit Kali Sauerstoff und wird in löslichere Substanzen umgewandelt. Diese Eigenschaften sind von Werth besonders für die Erklärung des Verhaltens der Huminstoffe in der Ackererde.

Lange Zeit trocken aufbewahrte braunschwarze Huminsäure aus Zucker wird an der dem Lichte zugewandten Seite des Gefässes gelbbraun (TOLLENS).

---

2. Abtheilung.

Mannite

oder die mehrwerthigen Alkohole, welche den Glycosen entsprechen und 2 At. Wasserstoff mehr als jene enthalten. Sie mögen, obgleich sie nicht genau die Zusammensetzung der Kohlenhydrate besitzen, des Zusammenhanges wegen hier betrachtet werden*).

1. **Pentite**, $C_5H_{12}O_5$ (Configuration pag. 22).

5werthige Alkohole mit 5 At. Sauerstoff und 5 At. Kohlenstoff.

a) **l-Arabit**, $C_5H_{12}O_5$ (Handb. I, pag. 282).

Der Alkohol der Arabinose. Arabit krystallisirt leicht in kleinen, zu harten Warzen vereinigten Prismen oder Nadeln. Arabit reagirt neutral, schmeckt süss und reducirt FEHLING'sche Lösung nicht. [FISCHER und STAHEL (983), BERTRAND (984)]. Schmelzpunkt 102°. Dreht in Lösung mit Borax schwach links. Arabit liefert nach E. FISCHER (985) mit Benzaldehyd und Salzsäure das

Arabit-Monobenzacetal, $C_5H_{10}O_5 \cdot C_7H_6$. Krystalle, schwer in kaltem Wasser und Aether, leichter in heissem Wasser und Chloroform, sehr leicht in heissem Alkohol löslich. Schmp. 150°. Wird leicht von heissen, verdünnten Säuren zerlegt.

---

*) Ich bemerke zur Nomenclatur, dass in England den meisten der hierher gehörenden Namen, wegen der Alkoholnatur der Substanzen, die Sylbe ol angehängt wird, so Mannitol, Dulcitol, Pentitol, Heptitol etc. Nach der Genfer Nomenclatur werden die Pentite Pentan-Pentol, die Hexite Hexan-Hexol, die Heptite Heptan-Heptol u. s. w. genannt.

b) Xylit, $C_5H_{12}O_5$.

Der Alkohol der Xylose. Er entsteht nach E. FISCHER (983) sowie BERTRAND (984) aus Xylose mit Natriumamalgam in möglichst neutraler Lösung. Man fällt, um den Xylit zu gewinnen, aus dem Syrup durch Schütteln mit gleichen Theilen 50proc. Schwefelsäure (s. pag. 283) und Benzaldehyd die Dibenzalverbindung des Xylits, und zerlegt diese durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure. Die von Schwefelsäure und Benzoylverbindungen befreite Flüssigkeit giebt beim Verdunsten einen bis jetzt nicht krystallisirt erhaltenen Syrup. Dieser Syrup dreht nach FISCHER selbst nach dem Zusatz von Borax nicht, nach BERTRAND schwach rechts, $(\alpha)_D = + 0{\cdot}83°$.

Xylit-Pentanitrat, $C_5H_7(NO_3)_5$ (984). Syrup. Entsteht aus Xylit, Salpetersäure und Schwefelsäure. Explodirt beim Schlage.

Xylit-Pentacetat, $C_5H_7(C_2H_3O_2)_5$. Syrup. Entsteht mit Essigsäure-Anhydrid und Chlorzink.

Xylit-Dibenzacetal, $C_5H_8O_5(CH \cdot C_6H_5)_2$. Entsteht aus Xylit beim Schütteln mit gleichen Theilen sogen. 50proc. Schwefelsäure und Benzaldehyd. Ist nach BERTRAND gelatinös flockig, nach FISCHER krystallinisch, wird durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in die Bestandtheile zersetzt. In Wasser schwer, in heissem Methylalkohol leichter löslich.

Beim Erhitzen mit Jod und Phosphor giebt Xylit nach BERTRAND ein bei 146° siedendes Pentyljodür, und dieses beim Kochen mit Bleihydroxyd bei 119° siedendes Methyl-Propyl-Carbinol, $CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$.

c) Adonit, $C_5H_{12}O_5$.

Adonidodulcit. Ribit. Der Alkohol der Ribose. Von E. MERCK aus *Adonis vernalis* hergestellt und von E. FISCHER (986) untersucht. Von PODWYSSOTZKI wahrscheinlich als Adonidodulcit beschrieben.

Entsteht aus Ribose mit Natriumamalgam. Man wendet Ribonsäurelacton an und reducirt dies erst in saurer, dann in alkalischer Lösung. Man isolirt den Adonit als Di-Benzacetal. Krystallisirt aus Wasser in derben Prismen, aus Alkohol in Nadeln. Schmp. 102°. Ganz inaktiv, auch bei Gegenwart von Borax.

Mit unterbromigsaurem Natron (1 Thl. Adonit, $2\frac{1}{2}$ Thl. Soda, 6 Thl. Wasser, 1 Thl. Brom) liefert er reducirenden Zucker, welcher mit Phenylhydrazin ein bei 167° schmelzendes Osazon giebt. Dies hält E. FISCHER (987) für racemisches i-Arabinosazon. Beim Erwärmen mit gleichen Theilen 40proc. Formaldehyd und concentrirter Salzsäure liefert Adonit nach M. SCHULZ und TOLLENS (988) das

Adonit-Di-Formacetal, $C_5H_8O_5(CH_2)_2$. Nadeln, Schmp. 145°, leicht sublimirbar, ziemlich löslich in heissem Wasser, wenig in Alkohol, fast nicht in Aether löslich. Optisch inaktiv. Mit Benzoylchlorid und Natron liefert es

Adonit-Di-Formacetal-Benzoat, $C_5H_7O_4(CH_2)_2 \cdot C_7H_5O_2$. Krystalle. Schmp. 104°. In Wasser nicht oder kaum löslich.

Adonit-Di-Benzacetal, $C_5H_8O_5(C_7H_6)_2$. Entsteht nach E. FISCHER (986), wenn 1 Thl. Adonit, 3 Thle. fast concentrirter Schwefelsäure, 2 Thle. Benzaldehyd geschüttelt werden. Feine Nadeln. Schmp. 164 bis 165°. In Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich. 5proc. Schwefelsäure zerlegt es beim Kochen.

Anhang zu den Pentiten.

5werthiger Alkohol mit 5 Atomen Sauerstoff und 6 Atomen Kohlenstoff.

Rhamnit, $C_6H_{14}O_5$.

Der 5werthige Alkohol der Rhamnose. Er entsteht aus Rhamnose mit Natriumamalgam nach FISCHER, TAFEL (989) und PILOTY (990). Prismatische Krystalle von [HAUSHOFER (990) gemessen]. Schmp. 121°. Destillirt z. Thl. unzersetzt. In Wasser und Alkohol sehr leicht, in Chloroform und Aceton schwer, in Aether fast nicht löslich. Dreht rechts, $(\alpha)_D = + 10{\cdot}7°$.

FEHLING'sche Lösung reducirt Rhamnit nicht.
Salpetersäure giebt reducirende Produkte.
Jodwasserstoff reducirt ihn.

2. **Hexite** oder eigentliche **Mannite**, $C_6H_{14}O_6$ (Configuration, pag. 16, 17, 18).

6 werthige Alkohole mit 6 Atomen Sauerstoff und 6 Atomen Kohlenstoff.

a) **Mannit**, $C_6H_{14}O_6$.

Mannitol.

α) **d-Mannit** (Handb. I, pag. 266).

Gewöhnlicher Mannit.

d-Mannit ist der Alkohol der d-Mannose (Configuration s. pag. 17).

Mannit ist von BOURQUELOT (991) und von FERRY (992) aus verschiedenen Pilzen erhalten (nach BOURQUELOT enthalten die jungen Pilze Trehalose und Mannit, die älteren vorwiegend oder allein Mannit). Von MEUNIER (993) ist er aus den Beeren von *Ephedra dist.*, von VINCENT und DELACHANAL (994) aus den Früchten des Kirschlorbeers erhalten, nach mehreren Chemikern, u. A. ROOS (995), findet er sich in manchen Weinen, in denen er wahrscheinlich durch gewisse Fermente oder fehlerhafte Gährungen entsteht [auch ohne dass Feigensaft zugesetzt ist (996)].

KWASNIK (997) erhielt ihn aus den Blättern von *Genipa brasil.*, KACHLER (998) aus dem Cambialsafte der Fichte, FLÜCKIGER (999) aus australischer Manna von *Myoporum platycarpum*, GRÜTZNER und PECHOLT (999a) aus *Basanacantha spinosa var. ferox.* Siehe über das Vorkommen von Mannit in den Scrophulariaceen u. s. w. auch MONTEVERDE (999b). s. a. Dulcit.

Mannit entsteht nach FISCHER und HIRSCHBERGER (1000) sehr leicht mit Natrium-Amalgam aus Mannose, dagegen nur schwer und in geringer Menge aus Dex-

trose; aus Lävulose (d-Fructose) entsteht er nach FISCHER (1001) ziemlich leicht (30 bis 40% der Lävulose) neben Sorbit.

Mannit entsteht ferner aus Gluconsäure [v. WACHTEL (1002), s. a. FISCHER (1003)] und aus Metazuckersäure [KILIANI (1004)] durch Reduction mit Natriumamalgam. Ueber die Krystallform s. V. ZEPHAROWICH (1005).

Durch Borax werden bekanntlich Mannitlösungen rechtsdrehend. 0·15 Grm. Mannit und 0·37 Grm. Borax in 5 Cbcm. Wasser gelöst drehen im 1 Dcm.-Rohr 0·85° rechts (1006).

MÜLLER (1007) hat die Drehungen von 0·1 bis 3 Grm. Mannit und 1·4 Grm. trocknen Borax in 50 Cbcm. zu + 0·3 bis 5·43° rechts bestimmt. Die Drehung wächst mit steigender Temperatur. (S. a. w. u. molybdänsaures Natron).

Durch Oxydation geht Mannit zuerst in Lävulose und Mannose über.

Die Lävulose war von DAFERT (1008) mit Platinmohr erhalten worden. Früher war dies Gemenge als »Mannitose« beschrieben worden, und bei dieser Oxydation erhielten IWIG und HECHT (1009) Erythritsäure oder Trihydroxybuttersäure.

BROWN (1010) erhielt Lävulose durch oxydirende Wirkung von *Bacterium aceti* und *Bacterium xylinum*.

E. FISCHER (1011) oxydirte Mannit mit Salpetersäure und isolirte die neben der Lävulose entstehende d-Mannose als Mannose-Hydrazon.

Auch Bleisuperoxyd wirkt oxydirend [GLÄSER und MORAWSKI (1012)].

Bei weiterer Oxydation mit Salpetersäure entsteht nach EASTERFIELD (1013) die d-Manno-Zuckersäure neben Oxalsäure etc.

Mannit wird nach FRANKLAND und FREW (1014) von *Bacillus aethacetosuccinicus* zu Alkohol, Essigsäure, Bernsteinsäure, Ameisensäure, Wasserstoff und Kohlensäure zerlegt.

Verbindungen des Mannits.

Mit einem möglichst geringen Ueberschuss an Ammoniak versetzte Lösung von Kupfervitriol fällt nach GUIGNET (1015) allmählich Lösungen von Mannit. Der erhaltene Niederschlag ist in Wasser schwer oder nicht löslich, aber löslich in Ammoniak. Da die meisten in Pflanzensäften vorkommenden Stoffe keinen Niederschlag mit dem oben genannten Reagens geben, so kann das letztere zur Abscheidung von Mannit benutzt werden.

Mannit-Natrium und eine Verbindung desselben mit Alkohol, $C_6H_{13}O_6 \cdot Na + 4C_2H_6O$, hat DE FORCRAND (1016) durch Kochen von 1 Mol. Mannit, 1 At. Natrium und 5 bis 6 Mol. absolutem Alkohol hergestellt und die dabei stattfindenden Wärmeerscheinungen studirt. Nimmt man 2 At. Natrium, so erhält man $C_6H_{13}O_6 \cdot Na + C_2H_5ONa$, die Substanzen sind krystallisirt und werden auf Thon abgesogen.

Mit Phosphorchlorid konnte MOURGUES (1017) das Mannitotetrachlorhexin, $C_6H_6O_4$, nicht erhalten, wohl aber

Mannit-Hexachlorhydrin $C_6H_8Cl_6$. Krystallinisch, Schmp. 137·5°, im Vacuum destillirbar, unlöslich in Wasser, schwer in Alkohol, leicht in Aether, Benzol, Ligroïn, Chloroform löslich, auch löslich in concentrirter Schwefelsäure. Dreht rechts, $(\alpha)_D = + 18{\cdot}3°$.

Mit Borax versetzte Mannitlösungen leiten nach MAGNANINI (1018) den galvanischen Strom besser als Boraxlösungen oder Mannitlösungen allein; ähnlich ist es mit Dulcit- und Boraxlösungen. MAGNANINI nimmt eine Verbindung von 3 Mol. Borsäure und 1 Mol. Mannit an.

Auch saure Molybdate von Ammoniak und Natron beeinflussen nach GERNEZ (1019) die Drehung von Mannitlösungen, und GERNEZ vermuthet die Existenz von Verbindungen mit diesen Stoffen.

Beim Erwärmen von gleichen Theilen Mannit, 40proc. Formaldehyd und concentrirter Salzsäure entsteht nach M. Schulz und Tollens (988) das

Mannit-Tri-Formacetal, $C_6H_8O_6(CH_2)_3$. Nadeln. Schmp. 227°. Schwer in Wasser, etwas leichter in verdünntem Alkohol, und in Aether, ziemlich leicht in Chloroform löslich. Sublimirbar. Dreht links, $(\alpha)_D = -104{\cdot}5°$.

Mannit verbindet sich nach Meunier (993) beim Schütteln mit verschiedenen Aldehyden, wenn concentrirte Salzsäure oder sogen. 50proc. Schwefelsäure (50 Cbcm. concentrirer Schwefelsäure mit Wasser zu 100 Cbcm. verdünnt) gegenwärtig sind. Es entstehen hierbei unter Austritt von Wasser Acetale [Mannitoïde (1020)], welche schwerlöslich sind und zur Abscheidung von Mannit aus Pflanzensäften dienen können. Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt die Acetale in ihre Bestandtheile, falls etwas des betreffenden Aldehydes gegenwärtig ist.

Mannit-Tri-Acet-Acetal, $C_6H_8O_6(C_2H_4)_3$.

Mannit wird in starker Salzsäure oder in sogen. 50proc. Schwefelsäure (s. o.) gelöst, dann mit Aldehyd oder Paraldehyd versetzt, oder es wird Aldehyddampf eingeleitet. Bald scheidet sich das Acetal in feinen Nadeln ab. Schmp. 174°, sublimirt leicht. Siedep. 285°. Unlöslich in kaltem Wasser, siedendes Wasser löst etwas heisser Alkohol, Chloroform, Aether, Benzol lösen es leicht.

Mannit-Valer-Acetal entsteht aus Mannit, Valeraldehyd und Salzsäure. Prismen, Schmp. 91°.

Mannit-Tri-Benz-Acetal, $C_6H_8O_6(C_7H_6)_3$.

Man löst 1 Thl. Mannit in 2 Thln. concentrirter Salzsäure oder in 2 Thln. des obigen Gemenges von Schwefelsäure und Wasser, setzt auf 182 Grm. Mannit 318 Grm. Benzaldehyd zu und schüttelt, worauf die Masse bald erstarrt. Feine, verfilzte, mikroskopische Nadeln. Schmp. 207°. Ueber eine umständlichere Be-

reitung mit Chlorzink etc. s. (1021). In Wasser sehr schwer löslich, in Aether, heissem Benzol, Chloroform, Eisessig löslich, ebenfalls in concentrirter Schwefelsäure ohne Zersetzung. Alkalilauge, Permanganat, Bichromat haben wenig Wirkung.

Das Benzacetal zersetzt sich beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in seine Bestandtheile, falls etwas Benzaldehyd gegenwärtig ist. (Diese Zersetzung findet nach meinen, mit T. L. Lyon gesammelten Erfahrungen sehr langsam statt und vollständig nur beim Erhitzen mit 4proc. Schwefelsäure auf 130 bis 140°. Tollens.)

Man kann dieses Verhalten des Mannits zur Abscheidung desselben aus Pflanzensäften benutzen.

Mannit-Benzoate entstehen beim Schütteln von Mannitlösung mit Benzoylchlorid und Kali [Skraup (1022)].

Mannit-Pentabenzoat, $C_6H_9O(C_7H_5O_2)_5$. Zwei isomere, resp. bei 70 und 80° schmelzende Verbindungen.

Mannit-Hexabenzoat, $C_6H_8(C_7H_5O_2)_6$. Schmp. 149°. (1022, 1023).

Mannitan, $C_6H_{12}O_5$ (Handb. I, pag. 275). Die Krystalle schmelzen nach Negri (1024) bei 137°. Krystallform s. d.

Mannid oder Isomannid, $C_6H_{10}O_4$ (Handb. I, pag. 275). Ueber die Krystallformen von Mannid-Dinitrat, $C_6H_8O_2(NO_3)_2$ [angegeben ist $C_6H_8O_2(NO_2)_2$], und Mannid-Dichlorhydrin, $C_6H_8O_2Cl_2$, Schmp. 64°, s. Negri (1024).

Mannid-Dibenzoat, $C_6H_8O_2(C_7H_5O_2)_2$ (1025). Prismen, Schmp. 132°, in Wasser schwerlöslich.

β) l-Mannit, $C_6H_{14}O_6$.

Entsteht nach E. Fischer (1026) langsam aus l-Mannose mit Natriumamalgam. Feine Nadeln, sehr ähnlich dem d-Mannit. Schmp. 163 bis 164°. Schmeckt süss. Dreht bei Gegenwart von Borax links (s. d-Mannit).

Der aus Metazuckersäure von KILIANI erhaltene Mannit wird l-Mannit gewesen sein.

γ) **i-Mannit,** $C_6H_{14}O_6$.

α-Acrit.

Entsteht nach E. FISCHER (1027) aus i-Mannose, ferner aus i-Fructose (α-Acrose) durch Reduction mit Natriumamalgam. Harte Krystallmasse, aus Wasser krystallisirt er in schönen, kleinen Prismen. In Methyl- und Aethylalkohol schwer löslich. Schmp. 168°. Auch bei Gegenwart von Borax optisch inaktiv.

i-Mannit-Tribenzacetal, $C_6H_8O_6(C_7H_6)_3$. Von E. FISCHER (1028) aus i-Mannit, concentrirter Salzsäure und Benzaldehyd erhalten. Nadeln, sehr schwer löslich. Schmp. 190 bis 192°. Kochen mit verdünnter Schwefelsäure und etwas Benzaldehyd und Alkohol zerlegt es in seine Bestandtheile.

b) **Dulcit,** $C_6H_{14}O_6$ (Handb. I, pag. 277).

Der Alkohol der d- und l-Galactose.

Dulcit ist als symmetrisch (s. pag. 17) configurirtes Molekül optisch inaktiv und kann auch durch Borax nicht aktiv werden [E. FISCHER (1029), CROSSLEY (1030)]. Auch die Acetylderivate sind inaktiv.

Siehe über das Vorkommen von Dulcit in verschiedenen Pflanzen, besonders aus den Scrophulariaceen Jasmineen etc. MONTEVERDE (999a).

E. FISCHER und HERTZ (1031) haben Dulcit aus l-Galactose mit Natriumamalgam erhalten. Dulcit hat v. LIPPMANN (1032) aus vergohrenem indischen Rohrzucker erhalten.

Dulcit wird von *Bacillus aethacetosuccinicus* ebenso wie Mannit zerlegt (1033). Dulcit verhält sich gegen ammoniakalische Kupferlösung, sowie gegen Borax- und Borsäurelösung wie Mannit (s. pag. 281), ebenso gegen den galvanischen Strom.

Salzsäure und Bleisuperoxyd oxydiren nach E. FISCHER (1034) den Dulcit zu reducirendem Zucker (s. i-Talit).

Dulcit-Dibenzacetal, $C_6H_{10}O_6(C_7H_6)_2$, entsteht nach E. FISCHER (1034) aus Dulcit, Benzaldehyd und Salzsäuregas. Nadeln, Schmp. 215 bis 220°. In 60 bis 70 Thln. heissem Alkohol löslich. In Wasser sehr wenig löslich.

Dulcit-Diacetat, $C_6H_{12}O_4(C_2H_3O_2)_2$. Von CROSSLEY nach BOUCHARDAT's Vorschrift wieder hergestellt, optisch ganz inaktiv. Schmp. 174·5°. Ebenso Dulcitan-Tetracetat (1030).

c) **Sorbit**, $C_6H_{14}O_6$.

6werthiger Alkohol (Hexit). Existirt als d-, l- und wohl auch i-Sorbit.

d) **d-Sorbit**, $C_6H_{14}O_6$, (Handb. I, pag. 281).

Aus Vogelbeersaft erhielten HITZEMANN und TOLLENS (1035) ihn statt Sorbose durch langsame Krystallisation.

VINCENT und DELACHANAL (1036) haben Sorbit aus Vogelbeersaft nach Entfernung von Kalk und sonstigem durch direkte Krystallisation erhalten, ferner aus Rosaceenfrüchten, wie Birnen, Aepfeln, Mispeln, Kirschlorbeerfrüchten durch Fällen mittelst Benzaldehyds und Schwefelsäure aus den durch Gährung und Bleiessig gereinigten Säften. FREUND (1037) erhielt statt Sorbit zuweilen amorphe, gallertartige Massen, welche Acetate und Benzoate lieferten, und sich z. Thl. in krystallisirten Sorbit überführen liessen.

V. LIPPMANN (1038) erhielt Sorbit aus einer besonderen Rübenmelasse-Entzuckerungslauge. $(\alpha)_D$ mit Borax = + 1·52°.

Sorbit entsteht nach MEUNIER (1039) aus Dextrose mit Natriumamalgam als Hauptprodukt (bekanntlich entsteht hierbei auch etwas Mannit), nach VINCENT und DELACHANAL (1040) aus Sorbose mit Natriumamalgam; nach E. FISCHER (1041) aus Lävulose (d-Fructose) mit Natriumamalgam, und zwar ca. zu gleichen Mengen mit d-Mannit.

Sorbit-Hydrat, $C_6H_{14}O_6$, H_2O (1035); $C_6H_{14}O_6$, $\frac{1}{2}H_2O$ (1041).

Sorbit dreht nach FISCHER in Wasser gelöst nicht; nach VINCENT und DELACHANAL (1036) schwach links, $(\alpha)_D = -1{\cdot}73°$. Mit Borax dreht er rechts (1042), $(\alpha)_D = +1{\cdot}4°$.

Sorbit wird durch Cuprammoniumsulfat (Kupfersulfat mit möglichst wenig Ammoniak) ausgefällt (1043, 1044).

Mit saurem Natrium- und Ammonium-Molybdat giebt Sorbit nach GERNEZ (1045) Verbindungen, dies schliesst GERNEZ aus den auftretenden Drehungserscheinungen (s. Mannit).

Mit Jodwasserstoff giebt Sorbit β-Hexyljodür von 167° Siedep. (1046).

Mit Bromwasser liefert Sorbit eine Glycose (1047), deren Osazon bei 205° schmilzt.

Sorbit verhält sich nach MEUNIER (1049) gegen Aldehyde bei Gegenwart von starken Säuren ähnlich wie Mannit; es entstehen acetalartige Verbindungen.

Mit gleichen Theilen 40 proc. Formaldehyd und Salzsäure liefert Sorbit beim Erwärmen nach M. SCHULZ und TOLLENS (1048) das

Sorbit-Tri-Formacetal, $C_6H_8O_6(CH_2)_3$. Nadeln. Schmp. 206°, schwer löslich in Wasser, Alkohol und Aether, leichter löslich in Chloroform. Dreht links, $(\alpha)_D = -30°$.

Sorbit-Di-Valer-Acetal, $C_6H_{10}O_6(C_5H_{10})_2$. Aus Sorbit, Valeraldehyd und concentrirter Salzsäure, man setzt nachher noch etwas Schwefelsäure zu. Im Laufe einiger Tage bilden sich Krystalle. Schmp. ungefähr 70°. Löslich in Alkohol, Aether etc.

Sorbit-Benz-Acetal, $C_6H_{12}O_6 \cdot C_7H_6$. Sorbit im gleichem Gewicht Wasser gelöst, Benzaldehyd und concentrirte Salzsäure geben Prismen des Mono-Acetals von 163° oder 172° Schmp.

Wendet man starke Salzsäure oder sogen. 50 proc. Schwefelsäure (s. pag. 283) an, so erhält man das

Sorbit-Di-Benz-Acetal, $C_6H_{10}O_6(C_7H_6)_2$, welches sich amorph abscheidet und, wie es scheint, aus verschiedenen Modifikationen desselben Stoffes besteht. Eine Modifikation krystallisirt, Schmp. 162°, andere sind amorph.

Die Benz-Acetale werden zur Abscheidung des Sorbits aus Pflanzensäften benutzt.

Sorbit-Hexacetal, $C_6H_8(C_6H_3O_2)_6$. Entsteht nach Vincent und Delachanal (1050) mit Essigsäureanhydrid und Chlorzink. In Aether löslicher Syrup.

β) l-Sorbit, $C_6H_{14}O_6$.

Von E. Fischer und Stahel (1051) aus l-Gulose mit Natriumamalgam erhalten. Angewandt wurde l-Gulonsäure-Lacton, welches erst in saurer, dann in alkalischer Lösung reducirt wurde. Der l-Sorbit wurde mittelst der Benzylidenverbindung (s. Benzacetal) isolirt.

Hydrat, $C_6H_{14}O_6$, $\frac{1}{2}H_2O$. Krystallisirt langsam in Nädelchen, welche gegen 77° schmelzen. Dreht in Lösung mit Borax schwach links.

d) **Talit**, $C_6H_{14}O_6$.

α) d-Talit, $C_6H_{14}O_6$.

Entsteht nach E. Fischer (1034) aus d-Talonsäure-Lacton mit Natriumamalgam erst in saurer, dann alkalischer Lösung. Syrup, dreht schwach rechts, mit Borax und Alkali schwach links.

Talit-Tribenzacetal, $C_6H_8O_6(C_7H_6)_3$. Entsteht beim Schütteln von Talit mit Schwefelsäure und Benzaldehyd. Feine Nadeln, in Wasser unlöslich, in Alkohol recht schwer löslich. Schmp. 200 bis 206°.

Zerlegt sich beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure und etwas Alkohol in seine Bestandtheile.

β) i-Talit, $C_6H_{14}O_6$.

Er wurde von E. Fischer (1034) durch Oxydation des Dulcits mit Bleisuperoxyd und Salzsäure und nachfolgende Reduction der einen der so entstandenen Glycosen (i-Talose) mit Natriumamalgam erhalten und mit Hilfe der Benzalverbindung isolirt. Feine Nadeln, Schmp. 67°. Aus heissem Essigäther zu krystallisiren.

i-Talit-Tribenzacetal, $C_6H_8O_6(C_7H_6)_3$. Nadeln, sehr schwer löslich. Kochen mit verdünnter Schwefelsäure und etwas Alkohol zerlegt es in seine Bestandtheile.

Anhang zu den Hexiten.

6 werthiger Alkohol mit 7 Atomen Kohlenstoff.

Rhamnohexit, $C_7H_{16}O_6$, der 6werthige Alkohol der Rhamnohexose.

Entsteht nach FISCHER und PILOTY (1052) aus Rhamnohexose mit Natriumamalgam in zuerst säuerlich gehaltener, nachher alkalischer Lösung (s. Rhamnit).

Kleine, farblose Prismen. Schmp. 173°. Leicht in Wasser, ziemlich leicht in heissem Methyl- und Aethylalkohol löslich. Dreht rechts, $(\alpha)_D = + 14°$. Reducirt FEHLING'sche Lösung nicht.

3. Heptite, $C_7H_{16}O_7$ (7werthige Alkohole).

a) α-Glucoheptit, $C_7H_{16}O_7$.

Der Alkohol der Glucoheptose.

Entsteht nach E. FISCHER (1053) aus α-Glucoheptose mit Natriumamalgam. Feine Prismen. In Wasser sehr leicht, in Alkohol schwer löslich. Schmelzpunkt 120 bis 128°. Optisch inaktiv, auch bei Gegenwart von Borax.

α-Glucoheptit-Heptacetat, $C_7H_9(C_2H_3O_2)_7$. Entsteht mit Essigsäureanhydrid und Chlorzink. Rhombenähnliche Platten. Schmp. 113 bis 115°.

α-Glucoheptit-Benzacetal, $C_7H_{14}O_7 \cdot C_7H_6$. Scheidet sich beim Schütteln aus einem Gemenge von 1 Grm. Glucoheptit, 2 Grm. Benzaldehyd, 1·5 Grm. sogen. 50proc. Schwefelsäure ab. Man wäscht mit Wasser und Aether. Feine Nadeln. In kaltem Wasser schwer, in 4 Thln. kochendem Wasser löslich. In Alkohol schwer löslich. Schmp. 214°.

Ein isomeres (1034), leichter schmelzendes und etwas leichter lösliches Benzacetal entsteht vor dem obigen, wenn man im Dunkeln und unter Kühlung arbeitet. Es ist aber wenig stabil und geht zwar nicht beim Umkrystallisiren aus 50° warmem Wasser, aber beim Erhitzen mit Alkohol in das schwer schmelzende Benzacetal über. Schmp. 153 bis 154°. In 4 Thln. kochendem Wasser löslich.

b) Mannoheptit, $C_7H_{16}O_7$.

Existirt als d-, l-, i-Mannoheptit.

α) **d-Mannoheptit**, $C_7H_{16}O_7$.

Perseït.

Entsteht nach FISCHER und PASSMORE synthetisch aus d-Mannoheptose und ist identisch mit dem Perseït, welcher früher für $C_6H_{14}O_6$ gehalten wurde, nach MAQUENNE (1054) aber $C_7H_{16}O_7$ ist (Handb. I, pag. 281).

d-Mannoheptose wird nach FISCHER und PASSMORE (1055) durch Natriumamalgam langsam reducirt, der gereinigte Syrup krystallisirt bald. MAQUENNE erhielt aus den Beeren von *Laurus persea* 1·5% Perseït. Schmp. 188°. 100 Thle. wässriger Lösung von 14° enthalten 5·3 Thle. Perseït. Perseït dreht nach GERNEZ (1056) schwach links. 0·4 Grm. Perseït in 5 Cbcm. Boraxlösung drehen im 1 Decim.-Rohr 0·38° rechts (1055), ferner dreht Perseït mit Natrium- und Ammoniummolybdat rechts (1056).

Durch Kochen mit Jodwasserstoff hat MAQUENNE neben harzartigen Stoffen Heptin, C_7H_{12}, erhalten, welches zu den Homologen des Menthens, $C_{10}H_{18}$, gehört, ferner Heptyljodid, $C_7H_{15}J$.

Mit Salpetersäure von 1·14 spec. Gew. liefert Perseït d-Mannoheptose (1056).

Perseït-Heptacetat, $C_7H_9(C_2H_3O_2)_7$ (1057, 1055). Schmp. 119°.

Perseït-Heptabutyrat (1057). Aus Perseït, Butyrylchlorid und Zink. Zähe Flüssigkeit.

Perseït-Heptanitrat, $C_7H_9(NO_3)_7$ (1057). Aus Perseït mit Salpetersäure und Schwefelsäure. Nadeln. Schmp. 138°, nicht in Wasser, aber in Alkohol löslich. Detonirt durch Schlag.

Perseït-Dibenzacetal, $C_7H_{12}O_7 \cdot (C_7H_6)_2$, entsteht aus Perseït, Benzaldehyd und mit Salzsäure gesättigtem Alkohol. Sehr feine Nadeln, welche bei 255° erweichen und in siedendem Wasser kaum löslich sind (1058).

β) **l-Mannoheptit**, $C_7H_{16}O_7$.

Entsteht aus l-Mannoheptose mit Natriumamalgam (1059). Krystallisirt. Aehnlich dem d-Mannoseheptit (Perseït). Schmp. 187°.

γ) **i-Mannoheptit**, $C_7H_{16}O_7$ (WOHL, r-Mannoheptit).

Krystallisirt aus gemengten Lösungen von d- und l-Mannoheptit und entsteht durch Reduction der i-Mannoheptose mit Natriumamalgam [FISCHER und SMITH (1059)]. Feine, tafelförmige Krystalle. Schmp. 203°.

4. Octite, $C_8H_{18}O_8$.

α) **α-Glucooctit**, $C_8H_{18}O_8$.

Entsteht nach E. FISCHER (1060) aus α-Glucooctose mit Natriumamalgam. Krystallisirt aus Methylalkohol in feinen weissen Nadeln, aus Wasser schwierig. In absolutem Alkohol recht schwer löslich. Dreht rechts, $(\alpha)_D = + 2°$, nach Boraxzusatz dreht er stärker.

Ein Glucooctit-Benzacetal entsteht langsam aus Glucooctit beim Schütteln mit 1 Thl. Benzaldehyd und 2 Thln. sogen. 50proc. Schwefelsäure. Feine, weisse Nadeln. Schmp. 185 bis 187°.

β) **d-Mannoctit**, $C_8H_{18}O_8$.

Entsteht aus d-Mannooctose mit Natriumamalgam. Viereckige Täfelchen, selbst in heissem Wasser nicht sehr leicht löslich. Schmp. 250 bis 258°.

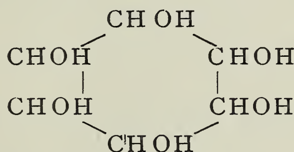
5. Nonit, $C_9H_{20}O_9$.

Gluconoit, $C_9H_{20}O_9$.

Entsteht nach E. FISCHER (1061) aus Gluconononose mit Natriumamalgam. Langgestreckte Tafeln oder Prismen. In Wasser sehr leicht, in absolutem Alkohol sehr schwer löslich. Reducirt FEHLING'sche Lösung nicht. Schmp. 194°.

Abkömmlinge des cyklischen Kohlenwasserstoffs Hexamethylen, C_6H_{12}.

Hexaoxyhexamethylene.



1. Inosit, $C_6H_{12}O_6$.

Vom Inosit sind (wie von der Weinsäure) 4 Modifikationen bekannt:

α) Optisch inaktiver Inosit, welcher sich nicht spalten lässt, und welcher analog der inaktiven Weinsäure ist, dies ist der lange bekannte, gewöhnliche Inosit aus Bohnen und Fleisch.

β) Rechtsdrehender Inosit.

γ) Linksdrehender Inosit.

δ) Durch Zusammenkrystallisiren von β und γ erhaltener inaktiver Inosit, welcher in seine Componenten spaltbar ist, der Traubensäure entspricht und folglich racemischer Inosit genannt wird.

a) **Inaktiver i-Inosit,** $C_6H_{12}O_6$ (s. Handb. I, pag. 253).

Gewöhnlicher Inosit.

Dambose aus Kautschuk (Handb. I, pag. 257) ist nach MAQUENNE (1062) völlig identisch mit dem gewöhnlichen Inosit aus Bohnen, Nussblättern, Muskeln.

In Boraxlösung bewirkt Inosit keine saure Reaction (1063) (? T.).

Derivate des inaktiven Inosits.

Methyl-i-Inosit, $C_6H_{11}O_6 \cdot CH_3$.

Bornesit aus Kautschuk, früher als Methyl-Dambose betrachtet, ist als Methyl-Inosit erkannt worden. (1064) (Isomer mit Pinit). (Handb. I, pag. 257). Rhombische Prismen. Schmp. 199 bis 203°. Sublimirbar. Dreht rechts, $(\alpha)_D = + 31$ bis 32°. Sehr löslich in Wasser. Gährt nicht, reducirt nicht FEHLING'sche Lösung, auch nicht nach dem Erhitzen mit Salzsäure (1065).

Mit Jodwasserstoff giebt er beim Destilliren die theoretische Menge Methyljodür [FLINT und TOLLENS (1066)].

Di-Methyl-i-Inosit. Dambonit, $C_6H_{10}O_6 \cdot (CH_3)_2$ (Handbuch I, pag. 257) hat sich als Di-Methyl-Inosit erwiesen.

Aus dem Kautschuk von Gabon (GIRARD) gewonnen, krystallisirt er als $C_8H_{16}O_6 + 3H_2O$. Prismen. Schmp. 295°. Sublimirbar. Optisch inaktiv. Gährt und reducirt nicht. Giebt mit Jodwasserstoff inaktiven Inosit [MAQUENNE (1062)].

b) Rechtsdrehender Inosit, $C_6H_{12}O_6$.

d-Inosit. β-Inosit.

Entsteht nach MAQUENNE (1067) aus Pinit (Methyl-d-Inosit) mit Jodwasserstoff. Krystalle; entweder wasserfreie Tetraëder oder nach dem Impfen mit dem Hydrat auch das Hydrat, $C_6H_{12}O_6 + 2H_2O$. Dies Hydrat verwittert sehr leicht. Dreht rechts, $(\alpha)_D = + 65°$. Multirotation nicht vorhanden. Schmp. 247°.

Wasserfreier β-Inosit löst sich bei 11° in 1·5 Thln. Wasser. Das Hydrat löst sich schwerer. Alkohol löst wenig, Aether gar nicht.

Salpetersäure giebt die SCHEERER'sche Reaction (Handb. I, pag. 256), und der Abdampfrückstand giebt mit alkalischer Lösung von kohlensaurem Natron rothe Krystalle.

Jodwasserstoff und rother Phosphor geben Trijodphenol.

Umwandlung in andre Modifikationen durch Erhitzen mit Wasser oder Säuren gelingt nicht.

d-Inosit-Hexacetat, $C_6H_6(C_2H_3O_2)_6$. Entsteht mit Essigsäure-Anhydrid und Chlorzink. Harte, amorphe Masse. Leicht schmelzbar. Etwas flüchtig. Dreht rechts, $(\alpha)_D = + 9{\cdot}75°$.

d-Inosit-Hexabenzoat, $C_6H_6(C_7H_5O_2)_6$. Aus Inosit, Benzoylchlorür und Zink. Wird aus kochendem Amylalkohol umkrystallisirt. Prismatische Nadeln, unlöslich in Wasser, wenig löslich in heissem Alkohol.

Derivate des d-Inosites.

Methyl-d-Inosit, $C_6H_{11}O_6 \cdot CH_3$. **Pinit, Sennit, Matezit.**

Die eben genannten Stoffe sind nach MAQUENNE (1067) identisch und Derivate des rechtsdrehenden d-Inosites, welche Methyl als Oxmethyl enthalten, und welche mit Jodwasserstoff Methyljodür abspalten, wie dies vom Matezit bekannt war.

Pinit, $C_6H_{11}O_6 \cdot CH_3$ (Handb. I, pag. 264). Pinit (früher von MAQUENNE β-Pinit genannt), aus dem Harze von *Pinus lambertiana*, bildet harte Krystallwarzen. Schmp. 186°. Dreht rechts, $(\alpha)_D = + 65{\cdot}5°$ (1067, 1068).

Jodwasserstoff liefert bei 100° fast die theoretische Menge Methyljodür, und aus dem Rückstande erhält man d-Inosit.

Salpetersäure oxydirt Pinit, und der Rückstand giebt die Reactionen des oxydirten Inosites.

Matezit (früher $C_{10}H_{20}O_9$ geschrieben). (Handb. I, pag. 258). Dieser aus Kautschuk erhaltene Stoff ist identisch mit Pinit. $(\alpha)_D = + 66°$ [COMBES (1068)], 65° [GIRARD (1069)].

Sennit (früher $C_6H_{12}O_5$ geschrieben). (Handb. I, pag. 264). Besitzt dieselbe Drehung und dieselben Eigenschaften wie Pinit und ist nach MAQUENNE's (1070) Meinung identisch mit Pinit.

c) Linksdrehender Inosit, $C_6H_{12}O_6$.

l-Inosit.

Entsteht nach Tanret (1071) aus Quebrachit (s. u.) mit Jodwasserstoff neben Methyljodür. Bildet wasserfreie Krystalle oder aber das Hydrat $C_6H_{12}O_6 + 2H_2O$, feine, glänzende, an der Luft verwitternde Nadeln. Schmp. 238°, verflüchtigt sich im Vacuum bei 250°. Dreht links, $(\alpha)_D = -65°$ (auf Anhydrid ber.). Löst sich in 2·3 Thln. Wasser von 12°, wenig in Alkohol, nicht in Aether.

l-Inosit-Hexacetat, $C_6H_6(C_2H_3O_2)_6$. Analog dem d-Hexacetat. Schmp. 247°. Dreht links, $(\alpha)_D = -10°$.

l-Inosit-Hexabenzoat, $C_6H_6(C_7H_5O_2)_6$. Analog dem d-Hexabenzoat. Schmp. 252°.

Derivate des l-Inosites.

Methyl-l-Inosit. Quebrachit, $C_6H_{11}O_6 \cdot CH_3$.

Isomer mit Pinit und Bornesit.

Aus der Quebracho-Rinde (von *Aspidospermum quebracho*) erhielt Tanret (1071) durch Ausziehen mit Kalk und Alkohol, Entfernen des Alkohols, Reinigen des mit Essigsäure neutralisirten Auszuges mit Bleiessig, Fällen mit ammonialkalischem Bleiessig und Zersetzen des letztgenannten Niederschlages mit Schwefelsäure, eine Flüssigkeit, aus welcher mit Alkohol und Aether eine Masse gefällt wird, die nach dem Wiederlösen allmählich feine Krystalle von Quebrachit liefert, die ca. 1 Grm. auf 1000 Grm. Rinde betragen.

Der **Quebrachit** ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol leicht, in Aether nicht löslich, vom spec. Gew. 1·54 bei 0° und schmilzt bei 186 bis 187°. Im Vacuum destillirt er gegen 210°. Dreht links, $(\alpha)_D = -80°$. Verdünnte Alkalien und Säuren, sowie Fehling'sche Lösung sind ohne Wirkung, ammoniakalische Silberlösung wird in der Wärme reducirt. Er ist gährungsunfähig. (Es steht

in der angezogenen Literatur »*ne fermente que sous l'influence de la levure de bière.*« Augenscheinlich ein Druckfehler. TOLLENS).

Ammoniakalischer Bleiessig fällt ihn. Concentrirte Schwefelsäure bildet eine linksdrehende Quebrachit-Schwefelsäure, welche amorphe Salze liefert.

Mit Jodwasserstoff liefert Quebrachit Jodmethyl und linksdrehenden Inosit, mit viel Jodwasserstoff tritt Benzolgeruch auf.

Mit Essigsäureanhydrid und Chlorzink entsteht ein bei 80° schmelzendes Acetat.

Mit Schwefelsäure und Salpetersäure entsteht ein unbeständiges Nitrat.

Mit verdünnter Salpetersäure zeigt Quebrachit die rothe Inositreaction.

d) **Racemo-Inosit,** d-$C_6H_{12}O_6$ + l-$C_6H_{12}O_6$.

Diese der Traubensäure analoge, optisch inaktive Verbindung von Rechts- und Links-Inosit krystallisirt nach MAQUENNE und TANRET (1072), aus, wenn man Lösungen der beiden Inosite in je 4 Thln. Wasser mischt. Wasserfreie Krystalle von 253° Schmp., welche sich in 22 Thln. Wasser von 15° und 26 Thln. Wasser von 11° lösen, also viel schwerer löslich als Rechts- und Links-Inosit sind.

Essigsäure-Anhydrid giebt ein bei 111° schmelzendes, krystallisirtes Acetat.

Benzoylchlorid giebt ein mikrokrystallinisches Benzoat von 217° Schmp.

Der Racemo-Inosit oder durch Compensation inaktive Inosit ist verschieden von dem gewöhnlichen Inosit. Er scheint in Lösung sich in seine Bestandtheile zu zerlegen, denn nach BERTHELOT (1073) wird beim Auflösen von Racemo-Inosit in Wasser mehr Wärme gebunden (auf $C_6H_{12}O_6$ 3·87 Cal.), als beim Lösen von d- oder l-Inosit (auf $C_6H_{12}O_6$ 2·04 Cal.). Diese

Differenz ist nach BERTHELOT die beim Vereinigen von d- und l-Inosit freigewordene Wärme. Uebrigens wird nach BERTHELOT beim Auflösen des inaktiven, einfachen Inosits fast dieselbe Menge Wärme (3·38 Cal.) gebunden wie vom Racemo-Inosit.

2. Quercit, $C_6H_{12}O_5$ (Handb. I, pag. 261).

Eichelzucker. Pentaoxyhexamethylen?

Da der Quercit mit Jodwasserstoff Produkte aus der aromatischen Gruppe liefert, wurde u. A. von KANONNIKOFF (1074) vermuthet, dass er dem Inosit nahe stehe und ringförmiges Pentahydroxy-Hexahydrobenzol, $C_6H_7(OH)_5$, sei. Doch ist dies nicht mit Bestimmtheit zu sagen [KILIANI und SCHEIBLER (1075)]; der Quercit könnte auch ein Anhydro-Mannit sein.

Mit Salpetersäure von 1·39 spec. Gew. liefert Quercit nach KILIANI und SCHEIBLER bei niederer Temperatur etwas Schleimsäure und Trihydroxyglutarsäure, und zwar ist letztere dieselbe, welche aus Arabinose mit Salpetersäure entsteht. DESSAIGNES (1076) hatte keine Schleimsäure erhalten. Daneben entstehen viel unbestimmte Produkte.

Mit Jod und Kali bildet Quercit viel Jodoform (1075). Mit Kali und mit Silberoxyd konnten keine bestimmten Produkte erhalten werden.

3. Phloroglucit, $C_6H_{12}O_3$.

Trioxyhexamethylen. Cyclohexantriol.

Entsteht nach W. WISLICENUS (1077) aus Phloroglucin mit Natriumamalgam und Wasser [s. auch VON BAEYER (1078)]. Das Hydrat, $C_6H_{12}O_3 + H_2O$, bildet würfelähnliche Rhomboëder, welche leicht in Wasser und Alkohol, schwer in Essigäther, nicht in Benzol und Aether löslich sind. Das Wasser entweicht leicht.

Das Hydrat schmilzt und schäumt bei 115°.

Das Anhydrid schmilzt bei 184° und destillirt bei hoher Temperatur ohne starke Zersetzung. Schmeckt schwach süss.

Benzoat und Acetat existiren.

4. Chinit, $C_6H_{12}O_2$.

Dioxyhexamethylen.

Ein von v. BAEYER (1078) aus dem Di-Keto-Hexamethylen, $C_6H_8O_2$, erhaltenes Dihydroxy-Derivat des cyklischen Hexamethylens, C_6H_{12}, also der dem Inosit nahestehende zweiwerthige ringförmige Alkohol.

Man stellt aus dem Succinylo-Bernsteinsäure-Ester durch Verseifen mit verdünnter Schwefelsäure das Di-Keto-Hexamethylen, $C_6H_8O_2$, her und behandelt dies mit Natriumamalgam unter Durchleiten von Kohlensäure.

Von den anscheinend zugleich entstehenden zwei Modifikationen isolirt man die schwerer lösliche durch Ueberführung in das schön krystallisirende Di-Acetat, Abscheiden desselben und Zerlegen mit Baryt.

Chinit, $C_6H_{10}(OH)_2$. Krystallinische Krusten. Schmp. 143 bis 145°. Sublimirt und destillirt. Schmeckt erst süss, dann bitter. Ohne Wirkung auf FEHLING'sche Lösung und kalte Lösung von übermangansaurem Kalium.

Mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure liefert er Chinon. Kochen mit verdünnter Schwefelsäure liefert ein terpentinartig riechendes Produkt.

Chinit-Diacetat, $C_6H_{10}(C_2H_3O_2)_2$. Krystallisirt schön. Schmp. 105 bis 106°.

Anhang zu den cyklischen Verbindungen.

Tetrahydro-Naphtylenglycol, $C_{10}H_{12}O_2$. Ein zweiwerthiger Alkohol des hydrirten Naphtalins, welcher dem (einringigen) Chinit analog sein wird, entsteht nach BAMBERGER und LODTER (1079) aus Tetrahydronaphtylenchlorhydrin.

Säuren verschiedener Art, welche mit den Kohlenhydraten zusammenhängen.

A. Saccharinsäuren, $C_6H_{12}O_6$,

Einbasische, fünfwerthige Säuren mit 6 At. Kohlenstoff

und deren Lactone oder **Saccharine**, $C_6H_{10}O_5$.

1) Saccharin, $C_6H_{10}O_5$ (Handb. I, pag. 290).

Saccharinsäure, $C_6H_{12}O_6$.

Saccharin entsteht aus Dextrose und, wie es scheint, noch leichter aus Lävulose (1080).

Zur Darstellung von Saccharin giebt PELIGOT (1081) die folgende Vorschrift:

2 Kgrm. Rohrzucker werden zur Inversion $\frac{1}{4}$ Stunde lang mit 4 Litern Wasser und 50 Grm. Oxalsäure gekocht, dann auf 9 Liter verdünnt, mit 1 Kilo gelöschtem Kalk vermischt und häufig geschüttelt. Nach 4 Tagen decantirt man die braun gewordene Flüssigkeit vom Bodensatz, verdünnt mit dem gleichen Volum Wasser, versetzt mit Oxalsäure, bis mit Congopapier saure Reaction zu bemerken ist, dampft im Vacuum zum Syrup und lässt krystallisiren. 4 Kilo Zucker geben 125 Grm. umkrystallisirtes Saccharin.

Die specifische Drehung des Saccharins ist nach SCHNELLE und TOLLENS (1083) anfänglich $(\alpha)_D = +94.2°$, nach 11 Tagen $= +88.7°$. Temperaturerhöhung bewirkt Verminderung.

Die elektrische Leitfähigkeit des Saccharins untersuchte WALDEN (1084).

Saccharin nimmt nach SCHEIBLER (1085) mit Natriumamalgam Wasserstoff auf, und es liefert nach E. FISCHER (1086) mit Natriumamalgam einen reducirenden Zucker.

Saccharinsäure-Phenylhydrazid, $C_6H_{11}O_5 \cdot N_2H_2C_6H_5$, entsteht nach E. FISCHER und PASSMORE (1087) aus Saccharin, Phenylhydrazin, Essigsäure und Wasser bei einstündigem Erhitzen, scheidet sich langsam ab. Bildet Nadeln. Schmp. 164 bis 165°. Ziemlich leicht in Wasser und Alkohol löslich.

Ueber die auch Saccharin genannten Süssstoffe der aromatischen Gruppe siehe weiter unten.

2. Isosaccharin, $C_6H_{10}O_5$ (Handb. I, pag. 294.)

Isosaccharinsäure, $C_6H_{12}O_6$.

Dies aus Milchzucker entstehende Saccharin entsteht aus Dextrose höchstens in Spuren, wenigstens ist kein isosaccharinsaures Calcium aus Glucose, Kalk und Wasser zu erhalten (1081).

Isosaccharin zeigt nach SCHNELLE und TOLLENS (1083) $(\alpha)_D = + 63°$; Multirotation ist nicht vorhanden. Ueber elektrische Leitfähigkeit s. (1084).

Isosaccharinsäure-Anilid, $C_6H_{11}O_5 \cdot NHC_6H_5$, entsteht nach SOROKIN (1088) beim Erhitzen von Isosaccharin und Anilin. Aether fällt es. Nadeln. Schmp. 165°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Kalkwasser zerlegt es zu Anilin und Isosaccharinsäure.

3. Metasaccharin, $C_6H_{10}O_5$ (Handb. I, pag. 295).

Nach KILIANI's Vorschrift arbeitend, erhielten SCHNELLE und TOLLENS (1083) es aus Milchzucker. Specifische Drehung $(\alpha)_D = - 46{\cdot}8°$; Multirotation ist nicht vorhanden.

Es entsteht nach KILIANI und SANDA (1089) aus Galactose mit Kalk leichter und sicherer als aus Milchzucker (s. Parasaccharin).

Metasaccharinsaures Barium, $(C_6H_{11}O_6)_2Ba + 4H_2O$. Prismen und Nädelchen. Schmp. 85°. In Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich.

Phenylhydrazid, $C_6H_{11}O_5 \cdot N_2H_2C_6H_5 + H_2O$. Entsteht aus den Bestandtheilen beim Abdampfen und Behandeln des Rückstandes mit absolutem Alkohol. Dünne Blättchen. Schmp. 100 bis 105°.

4. Parasaccharin, $C_6H_{10}O_5$

Parasaccharinsäure, $C_6H_{12}O_6$.

Dies vierte Saccharin bildet sich nach KILIANI und SANDA (1089) aus Galactose mit Kalk, und zwar neben Metasaccharin, von welchem es schwer zu trennen ist.

Man digerirt 1 Thl. Galactose mit 10 Thln. Wasser und $\frac{1}{2}$ Thl. Kalk 4 Wochen lang, zuerst tritt Gallertbildung, dann Verflüssigung und Braunfärbung ein. Man filtrirt, kocht die Lösung 3 Stunden lang, um braune Kalksalze möglichst abzuscheiden, filtrirt wieder und erhält nach dem Verdampfen metasaccharinsaures Calcium. Aus den Mutterlaugen erhält man nach dem Abscheiden des Kalks Milchsäure und nach theilweisem Sättigen mit Baryt ein Bariumsalz, in welchem neben Metasaccharinsäure auch Parasaccharinsäure ist. Man erhält nach dem Abscheiden des Baryts, Eindampfen und Auskrystallisiren des Metasaccharins einen Syrup, in welchem das Parasaccharin ist, aus diesem stellt man das parasaccharinsaure Barium her. Isosaccharinsäure wurde nie erhalten.

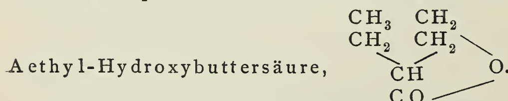
Parasaccharin, ($C_6H_{10}O_5$), ist ein Syrup, welcher fast wie Metasaccharin links dreht.

Parasaccharinsaures Barium, $(C_6H_{11}O_6)_2Ba + 4H_2O$. Prismen und Nädelchen. Schmp. 87°. In Wasser sehr leicht, in Alkohol schwer löslich.

Calciumsalz. Amorph.

Phenylhydrazid, sehr leicht löslich, umkrystallisirbar. Beim Erhitzen mit 10 Thln. rauchendem Jodwasserstoff und $\frac{1}{2}$ Thl. rothem Phosphor liefert Parasaccharin das Lacton der

Aethyl-Hydroxybuttersäure,



Beim Erhitzen mit Silberoxyd liefert Parasaccharin keine Essigsäure.

B. Glyconsäuren.

Einbasische Säuren, welche aus den Glycosen durch gelinde Oxydation entstehen.

Pentonsäuren.

1basische, 5werthige Säuren mit 5 At. Kohlenstoff. $CH_2OH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot COOH$ (Configuration pag. 21).

1. **Arabonsäure**, $C_5H_{10}O_6$ (Handb. I, pag. 306).

Die aus Arabinose entstehende Glyconsäure.

Bequemer als mittelst Brom lässt sich nach KILIANI (1090) Arabonsäure mittelst Salpetersäure herstellen. 1 Thl. Arabinose, 2 Thle. Salpetersäure, von 1·2 spec. Gew. werden 6 Stunden auf 35° erwärmt, dann mit Calciumcarbonat gekocht u. s. w. Arabonsäure als solche ist nicht fest bekannt.

Nach dem Abscheiden aus ihren Salzen dreht sie schwach links, dies verstärkt sich sehr bald, weil die Säure in Lacton übergeht [SCHNELLE (1091), ALLEN und TOLLENS (1092)].

Arabonsäure-Lacton, $C_5H_8O_5$. Nach FISCHER (1093) Schmp. 95 bis 98°. Dreht links, $(\alpha)_D = -73 \cdot 9°$. Wird Arabonsäure mit Wasser und Pyridin 3 Stunden auf 130° erhitzt, so geht sie z. Thl. in die optisch isomere Ribonsäure über. Umgekehrt geht Ribonsäure bei gleicher Behandlung z. Thl. in Arabonsäure über [FISCHER und PILOTY (1094)]. Erhitzt man zu hoch, so geht die Arabonsäure z. Thl. unter Verlust von Wasser in Brenzschleimsäure über.

Calciumsalz, $(C_5H_9O_6)_2Ca + 4H_2O$. SCHNELLE (1091) fand 4 Mol. Wasser.

Strontiumsalz, $(C_5H_9O_6)_2Sr + 7\frac{1}{2}H_2O$, [ALLEN und TOLLENS (1092)]. An der Luft gehen 3 Mol. Wasser leicht fort. Viereckige Plättchen.

Phenylhydrazid, $C_5H_9O_5 \cdot N_2H_2C_6H_5$. Entsteht nach E. FISCHER (1093) bei 6stündigem Erhitzen von Arabonsäure mit der gleichen Menge Phenylhydrazin und 50 proc. Essigsäure auf dem Wasserbade und fällt beim Erkalten als gelbgefärbte, beim Umkrystallisiren farblose Blättchen liefernde Krystallmasse aus. Schmp. gegen 215°.

Arabonsäure-Nitril-Tetracetat, $C_5H_5N(C_2H_3O_2)_4$ oder $C_4H_5 \cdot CN(C_2H_3O_2)_4$, entsteht nach WOHL (1095) aus dem Arabinosoxim (pag. 64) durch Erhitzen mit Natriumacetat und Acetanhydrid, es schmilzt bei 117 bis 118° und ist wenig löslich

in kaltem Wasser. Mit verdünnten Alkalien sowie mit ammoniakalischer Silberlösung wird Cyan abgetrennt. (Siehe pag. 49.)

2. Xylonsäure, $C_5H_{10}O_6$.

Die Glyconsäure der Xylose.

Xylonsäure stellten Allen und Tollens (1096) aus Xylose durch Oxydiren mit Brom her, indem sie 1 Thl. Xylose, 2 Thle. Brom und 5 Thle. Wasser anwandten und nachher den Bromwasserstoff mit Blei- und Silbercarbonat fortschafften, das krystallisirte Strontiumsalz herstellten und dies zersetzten. Xylonsäure ist bis jetzt nicht krystallisirt erhalten, sie ist isomer mit Arabonsäure. Sie dreht (gelöst war das Strontiumsalz in verdünnter Salzsäure) anfänglich links, dann rechts, $(\alpha)_D = + 17{\cdot}5°$.

Strontiumsalz, $(C_5H_9O_6)_2Sr + 8\frac{1}{2}H_2O$. Krystallisirt langsam in viereckigen Plättchen, dreht rechts, $(\alpha)_D = + 12{\cdot}14°$ (1096).

Calciumsalz, $(C_5H_9O_6)_2Ca$, wird mit Alkohol aus wässriger Lösung gefällt. Amorph, sehr löslich.

Zink- und Silbersalz sind amorph.

Cadmiumsalz mit Bromcadmium, $(C_5H_9O_6)_2Cd + CdBr_2 + 2H_2O$, hat Bertrand (1097) hergestellt.

1 Thl. Xylose, 5 Thle. Wasser, 1 Thl. Brom werden 24 Stunden in Berührung gelassen, dann erwärmt, mit kohlensaurem Cadmium gesättigt, zur Hälfte abgedampft, mit Alkohol versetzt, worauf sich das Salz in Krystallen abscheidet.

Cadmiumsalz mit Chlorcadmium, $(C_5H_9O_6)_2Cd + CdCl_2 + 2H_2O$, entsteht aus dem vorigen, wenn man durch Digestion mit Bleicarbonat das Brom entfernt und Chlorcadmium zusetzt.

3. Ribonsäure, $C_5H_{10}O_6$.

Eine der Arabonsäure stereoisomere Säure, welche aus Arabonsäure theilweise durch Erhitzen mit Pyridin entsteht.

Fischer und Piloty (1091) erhitzen 600 Grm. Arabonsäure-Lacton, 5400 Grm. Wasser, 500 Grm. Pyridin 3 Stunden auf 130°, kochen mit Baryt, bis das

Pyridin fort ist, entfernen den Baryt mit Schwefelsäure und stellen nach Reinigung mit Thierkohle, Bleicarbonat etc. die Kalksalze durch Sättigen mit Calciumcarbonat her. Nachdem die meiste nicht umgewandelte Arabonsäure als Kalksalz abgeschieden ist, wandelt man die bleibende Lösung in Cadmiumsalz um, worauf nach dem Eindampfen ribonsaures Cadmium krystallisirt. Aus diesem stellt man die freie Säure her, welche als Lacton krystallisirt.

Ribonsäure-Lacton, $C_5H_8O_5$. Aus Essigäther krystallisirt es in langen, farblosen Prismen. Es reagirt neutral. Schmelzpunkt 72 bis 76°. Es dreht links, $(\alpha)_D = - 18°$. Die Drehung verändert sich nicht beim Stehen.

Cadmiumsalz, $(C_5H_9O_6)_2Cd$. Nadeln und blumenkohlartige Massen. Schwerer als arabonsaures Cadmium in Wasser löslich, in kochendem Wasser leicht löslich, $(\alpha)_D = + 0{\cdot}6°$.

Calcium-, Barium-, Bleisalz, sind sehr leicht löslich, gummiartig.

Quecksilberoxydsalz, gallertartig, bildet allmählich Nadeln.

Bleiessig fällt Ribonsäure aus.

Ribonsäure-Phenylhydrazid, $C_5H_9O_5 \cdot N_2H_2 \cdot C_6H_5$. Gleiche Theile Ribonsäure-Lacton, Phenylhydrazin, Wasser werden 1 Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Die erkaltete krystallinische Masse wird mit Alkohol zerrieben, abfiltrirt und aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Warzen und Nadeln. Schmp. 162 bis 164°.

Beim Erhitzen mit Wasser und Pyridin auf 130° wandelt Ribonsäure sich theilweise wieder in Arabonsäure um.

Mit Natriumamalgam in angesäuerter Lösung geht Ribonsäure in Ribose über.

Mit Salpetersäure geht Ribonsäure in inaktive Trihydroxyglutarsäure über, welche verschieden von der inaktiven Trihydroxyglutarsäure aus Xylose zu sein scheint.

Anhang zu den Pentonsäuren.

Rhamnonsäure, $C_6H_{12}O_6$.

Isodulcitonsäure. Rhamnosesaccharin (1099).

Einbasische, fünfwerthige Säure mit 6 At. Kohlenstoff.



$CH_3CHOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot COOH$

(s. pag. 20).

Rhamnonsäure entsteht aus Rhamnose durch Oxydation mit Brom [Will und Peters (1100), Raymann (1099), s. a. Schnelle und Tollens (1101)]. 55 Grm. Rhamnose, 150 Grm. Wasser, 80 Grm. und 2 mal je 5 Grm. Brom (1101) werden einige Stunden im Wasserbade erwärmt, bis die Farbe gelb ist. Man entfernt den Bromwasserstoff mit Bleicarbonat oder Silbercarbonat und dampft ab, worauf nach Will und Peters, sowie Rayman das Lacton krystallisirt, oder man stellt nach Schnelle und Tollens das gut krystallisirende Strontiumsalz her und zersetzt dies mit Schwefelsäure.

Rhamnonsäure, $C_6H_{12}O_6$.

Nur in Lösung oder als Salz bekannt, sie geht schnell in Lacton über. Beim Freiwerden aus Salzen dreht sie anfangs schwach (— 7·7°), nach einiger Zeit oder nach dem Erwärmen stark nach links (— 34·3°), indem sie fast ganz in Lacton übergeht (1100).

Calciumsalz, $(C_6H_{11}O_6)_2Ca$, nach Raymann krystallinisch, nach Will und Peters amorph.

Bariumsalz, $(C_6H_{11}O_6)_2Ba$, amorph.

Strontiumsalz, $(C_6H_{11}O_6)_2Sr + 7$ oder $7\frac{1}{2}H_2O$ (1101). Mikroskopische Sphärokrystalle, deren Wasser allmählich über Schwefelsäure, rasch bei 100° verdunstet.

Ammoniumsalz, $C_6H_{11}O_6 \cdot NH_4$, krystallinisch (1100).

Natriumsalz, Zinksalz, annähernd krystallisirt.

Kaliumsalz (1100), Kupfersalz (1099), amorph.

Phenylhydrazid, $C_6H_{11}O_5 \cdot N_2H_2C_6H_5$ (1102). Blättchen, schwer in kaltem, sehr leicht in heissem Wasser, schwer in Alkohol löslich. Schmp. 186 bis 190°.

Das Rhamnonsäure-Lacton, $C_6H_{10}O_5$, krystallisirt aus dem Syrup leicht in Stäbchen. (Krystallform s. WILL und PETERS (1100)], deren Form verschieden von derjenigen des isomeren Metasaccharins ist. Schmp. 150 bis 151° (1100). FEHLING'sche Lösung wird nicht reducirt. In der Kälte sättigt es kaum Alkalilösung, beim Kochen 1 Mol. NaOH. Es dreht links. $(\alpha)_D$ sofort nach der Lösung — 38°, oder, falls erhitzt war, — 38·7°, nach einigen Tagen — 37·5°. Es geht ein kleiner Theil des Lactons allmählich in Säure über.

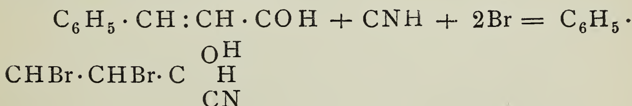
Rhamnonsäure reducirt Silberlösung und giebt mit Jod und Natron Jodoform (1099).

Mit Jodwasserstoff haben WILL und PETERS (1100) ein öliges Lacton und eine flüssige Säure erhalten.

Phenyl-Trihydroxybuttersäure, $C_{10}H_{12}O_5$.

Eine synthetisch von FISCHER und STEWART (1103) erhaltene Säure, $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot COOH$.

Zu Zimmtaldehyd-Cyanhydrin, welches in Chloroform gelöst ist, setzt man 1 Mol. Brom, um das Cyanhydrin des gebromten Zimmtaldehyds, d. h. das Nitril der zweifach gebromten Phenylhydroxybuttersäure zu bekommen.



$$C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot COH + CNH + 2Br = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C \begin{matrix} OH \\ H \\ CN \end{matrix}$$

Aus diesem Nitril erhält man durch Behandeln mit Salzsäure das Lacton einer Phenyl-Monobrom-Dihydroxybuttersäure, $C_{10}H_9BrO_3$, und aus diesem mit Baryt die Phenyl-Trihydroxy-Buttersäure, $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot COOH$. Letztere geht beim Abdampfen im Wasserbade in ihr Lacton über.

Das Lacton, $C_{10}H_{10}O_4$, krystallisirt in Nadeln, schmilzt bei 115 bis 117°, ist in Wasser und Alkohol

sehr leicht, in Aether schwerer löslich. Mit Basen geht es in die Säure, $C_{10}H_{12}O_5$, über.

Mit Natriumamalgam in saurer Lösung entsteht Phenyltetrose (pag. 58).

Natriumsalz, sehr löslich, krystallisirt.

Silbersalz, $C_{10}H_{11}O_5 \cdot Ag$, krystallinischer Niederschlag, kann umkrystallisirt werden.

Hydrazid, $C_{10}H_{11}O_4 \cdot H_2N_2 \cdot C_6H_5$. Entsteht aus Lacton und Phenylhydrazin im Wasserbade; bald krystallisirendes Oel. Farblose Plättchen. Schmp. 166 bis 167°.

Isoarabinsäure, (?), $C_6H_{10}O_5$ (?) (s. pag. 45).

Eine nach BALLO (1104) synthetisch entstehende Substanz, welche der Arabinsäure nahe stehen soll.

1 Thl. Weinsäure
1 „ oder auch nur $\frac{1}{10}$ Thle. Eisenvitriol
2 „ Wasser

werden, längere Zeit erwärmt, vom entstandenen, grauen Niederschlag abfiltrirt, eingedampft, mit Alkohol extrahirt. Die Lösung soll Isoarabinsäure enthalten, man neutralisirt mit Kalkmilch, filtrirt und erhält das Calciumsalz.

Isoarabinsäure, $C_6H_{10}O_5$. Amorph, dreht rechts, $(\alpha)_D = + 20°$.

Isoarabinsäure-Hydrat, $C_6H_{12}O_6$. Krystallinisch.

Kaliumsalz, $C_6H_9O_5 \cdot K$. Krystallisirt gut.

Calciumsalz, $(C_6H_9O_5)_2Ca + 9H_2O$. Krystallisirt, Lösung ist klebrig.

Basisches Salz, $(C_6H_9O_5)_2Ca \cdot CaO + 8H_2O$. Scheidet sich leicht aus dem neutralen Salz ab.

Bleisalze existiren ebenfalls.

Nach SCHEIBLER und MITTELMEIER (1105) sowie nach CONRAD (1106) geht die sogen. Isoarabinsäure leicht wieder in Weinsäure über, ist also wohl ein anhydrid- oder lactonartiges Derivat der letzteren, und sie wird eine andere als die obige Formel besitzen.

Hexonsäuren oder eigentliche Glyconsäuren.

Einbasische, 6werthige Säuren mit 6 At. Kohlenstoff.



$CH_2OH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot COOH$

(Config. pag. 14, 15, 16).

1. Gluconsäure, $C_6H_{12}O_7$.

Lacton, $C_6H_{10}O_6$.

Existirt als d-, l-, i-Gluconsäure.

α) **d-Gluconsäure**, $C_6H_{12}O_7$. (Handb. I, pag. 298).

Glyconsäure.

Bei der Herstellung (1107) derselben haben Schnelle und Tollens das Brom etwas vermindert.

100 Grm. Glucose
500 „ Wasser
175 „ Brom

lässt man 12 Stunden bei 40° und zuletzt etwas wärmer stehen, erhitzt dann im Wasserbade und sättigt mit Bleicarbonat. Das Filtrat wird mit Calciumcarbonat gekocht und liefert nach dem Entfärben mit Thierkohle das Calciumsalz. Aus diesem gewinnt man die Gluconsäure durch Zersetzen mit Oxalsäure. Aus den Syrupen krystallisirt langsam das Lacton, $C_6H_{10}O_6$. Die Krystalle werden auf Thon, mit Alkohol etc. gereinigt [E. Fischer (1108)]. Bei Anwendung von viel weniger Brom erhielten Schnelle und Tollens vielleicht eine andere Verbindung.

d-Gluconsäure entsteht nach E. Fischer (1109) durch theilweises Umlagern der Mannonsäure mit Chinolin.

20 Grm. Mannonsäurelacton
40 „ Chinolin
5 „ Wasser

werden auf 140 bis 150° erhitzt, dann wird durch Destilliren mit Barytwasser das Chinolin vertrieben, darauf wird der Baryt mit Schwefelsäure entfernt, das Filtrat mit Brucin gekocht und unveränderte Mannon-

säure als Brucinsalz entfernt. In der Lösung bleibt d-Gluconsäure, welche als Hydrazid und dann als Calciumsalz gewonnen wurde.

d-Gluconsäure, $C_6H_{12}O_7$.

Nur in Salzen beständig, nach dem Abscheiden geht sie in der Kälte langsam, in der Wärme schnell theilweise in Lacton über. Zuerst ist die Drehung sehr schwach rechts, oder auch sehr schwach links, dann steigt sie.

Gluconsäure-Lacton, $C_6H_{10}O_6$. Krystalle, sehr löslich in Wasser, Schmp. 130 bis 135°. Dreht rechts $(\alpha)_D = + 68{\cdot}2°$, die Drehung geht langsam auf ca. 20° zurück, indem das Lacton z. Thl. in Gluconsäure übergeht.

Mit Natriumamalgam liefert es in saurer Lösung d-Glucose (1109) mit allen ihren Eigenschaften.

Erhitzen mit Chinolin wandelt d-Gluconsäure z. Thl. in d-Mannonsäure um (1109).

Mit einer sehr verdünnten, fast farblosen Eisenchloridlösung giebt Gluconsäure nach Berg (1110) eine lebhafte Gelbfärbung.

Mit Brom erhielt Tiemann (1111) eine stark reducirende Säure, welche mit Kalium und mit Calcium Salze von der Zusammensetzung derjenigen der Glucuronsäure und mit Phenylhydrazinacetat in der Kälte ein bei 184 bis 185° schmelzendes Phenylhydrazid liefert.

Salze der Gluconsäure.

Calciumsalz, $(C_6H_{11}O_6)_2Ca + 1\frac{1}{2}H_2D$. Drehung rechts, $(\alpha)_D = + 6{\cdot}6$ bis $7{\cdot}0°$.

Bei 100° ist es nach Schnelle und Tollens wasserfrei, nach E. Fischer hält es dann 1 Mol. H_2O, es löst sich in 5 Thln. kochenden Wassers.

Gluconsäure-Phenylhydrazid, $C_6H_{11}O_6 \cdot N_2H_2C_6H_5$ (1112). Je ein Thl. Gluconsäure, Phenylhydrazin, 50% Essigsäure werden mit 10 Thln. Wasser $\frac{3}{4}$ Stunden auf dem Wasserbade

erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich das Hydrazid ab, es wird durch Umkrystallisiren mit Thierkohle gereinigt. Farblose, glänzende, kleine Prismen. In kaltem Wasser recht schwer, in heissem reichlich löslich. Schmp. 200°, sintert bei 195°. Barytwasser zerlegt es; nach dem Entfernen des Phenylhydrazins mit Aether, des Baryts mit Schwefelsäure und dem Sättigen mit Kalk erhält man gluconsaures Calcium.

β) l-Gluconsäure, $C_6H_{12}O_7$.

Diese Säure entsteht nach E. FISCHER (1113) neben l-Mannonsäure aus Arabinose mit Blausäure etc., und ferner beim Erhitzen von l-Mannonsäure mit Chinolin.

Da das l-Gluconsäure-Lacton schwieriger krystallisirt als das l-Mannonsäure-Lacton (s. d.), bleibt es in den von letzterem abgesogenen Mutterlaugen und wird dann entweder unter Umwandlung in das Hydrazid oder durch Krystallisation des l-gluconsauren Calciums abgeschieden.

Die Umwandlung von l-Mannonsäure in l-Gluconsäure wird durch Erhitzen mit Chinolin auf 140° ausgeführt. Es wird stets nur ein Theil der Mannonsäure umgewandelt. Die Isolirung geschieht (nach Absonderung des Mannonsäurelactons) als Hydrazid oder als Calciumsalz.

Die schliesslich erhaltenen Flüssigkeiten werden zum Syrup verdampft.

l-Gluconsäure dreht stark links. Sie wird durch Erhitzen mit Chinolin theilweise wieder in l-Mannonsäure zurückverwandelt (bis zum Gleichgewichtszustande). Mit Salpetersäure liefert sie l-Zuckersäure. Mit Natriumamalgam in saurer Lösung l-Glucose.

Calciumsalz, $(C_6H_{11}O_7)_2Ca$, entsteht beim Kochen mit Calciumcarbonat, blumenkohlartig vereinigte Nadeln, löst sich in 5 Thln. kochenden Wassers. Dreht links $(\alpha)_D = -6{\cdot}64°$ ohne Birotation. Setzt man Salzsäure zu, so dass die Säure frei wird, und kocht, so entsteht starke Linksdrehung.

Ein basisches Calciumsalz entsteht mit Aetzkalk, flockiger Niederschlag.

Barium-, Strontium-Calciumsalze sind amorph.

Phenylhydrazid, $C_6H_{11}O_6 \cdot N_2H_2C_6H_5$. Farblose, kleine Tafeln. Schmp. gegen 200°.

γ) i-Gluconsäure, $C_6H_{12}O_7$.

Entsteht nach E. FISCHER (1113) beim Mischen gleicher Theile d- und l-Gluconsäure und aus i-Mannonsäure durch Erhitzen mit Chinolin. Syrup, dreht nicht. Salpetersäure liefert i-Zuckersäure.

Calciumsalz $(C_6H_{11}O_7)_2Ca + H_2O$. Durch Mischung von d- und l-gluconsaurem Calcium und Abdampfen. Krystallisirt. Optisch inaktiv. Schwerer als die Isomeren löslich. 1 Thl. löslich in 16 bis 20 Thln. Wasser.

Phenylhydrazid, $C_6H_{11}O_6 \cdot N_2H_2C_6H_5$. Farblose Warzen. Schmp. 180 bis 190°.

2. Mannonsäure, $C_6H_{12}O_7$.

Existirt in 3 stereoisomeren Modifikationen.

d-Mannonsäure aus Mannose.

l-Mannonsäure (l-Arabinose-Carbonsäure).

i-Mannonsäure.

α) d-Mannonsäure, $C_6H_{12}O_7$.

Entsteht nach E. FISCHER und HIRSCHBERGER (1114) aus 1 Thl. Mannose, 5 Thln. Wasser, 2 Thln. Brom; man entfernt den Bromwasserstoff mit Silberoxyd etc. und fällt die Mannonsäure als Hydrazid, welches man nach der Reinigung mit Baryt kocht; das freigewordene Phenylhydrazin wird mit Aether entfernt, worauf aus der von Baryt befreiten Lösung nach dem Eindampfen das Lacton, $C_6H_{10}O_6$, krystallisirt.

Entsteht aus d-Gluconsäure beim Erhitzen mit Chinolin [FISCHER (1114, 1109)], und wird als Lacton oder als Brucinsalz abgeschieden.

Ueber die Bereitung aus i-Mannonsäure s. l-Mannonsäure.

Mannonsäure-Lacton, $C_6H_{10}O_6$, bildet, aus Alkohol krystallisirt, lange, farblose Nadeln. Schmp. 149 bis 153°. Dreht rechts, $(\alpha)_D = +53.8°$. Liefert mit Salpetersäure Mannozuckersäure.

Mit Natriumamalgam wird es in saurer Lösung zu d-Mannose reducirt.

Durch Erhitzen mit Chinolin (1109) (20 Grm. d-Mannonsäurelacton, 5 Grm. Wasser, 40 Grm. Chinolin) auf 150 bis 155° wird es z. Thl. in d-Gluconsäurelacton umgewandelt. Die nicht veränderte Mannonsäure wird als Brucinsalz, die entstandene Gluconsäure als Phenylhydrazid abgeschieden. Beim Kochen mit Basen und Carbonaten bildet sie Salze.

Calciumsalz, $(C_6H_{11}O_7)_2Ca + 2H_2O$, bildet, aus Wasser krystallisirt, mikroskopische Prismen. Alkohol fällt es.

Strontiumsalz, $(C_6H_{11}O_7)_2Sr + 3H_2O$. Aus Alkohol krystallisiren kleine, glänzende Prismen.

Bariumsalz, $(C_6H_{11}O_7)_2Ba$. Amorph.

Hydrazid, $C_6H_{11}O_6 \cdot N_2H_2C_6H_5$. Farblose, glänzende, schiefe Prismen. In heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich. Schmp. 214 bis 216°.

β) l-Mannonsäure, $C_6H_{12}O_7$.

Arabinose-Carbonsäure (s. Handb. I, pag. 304).

Die von Kiliani aus Arabinose bereitete Arabinose-Carbonsäure ist nach E. Fischer (1114) die l-Mannonsäure und folglich das Antilogon der d-Mannonsäure aus Mannose, und folglich bildet sie beim Mischen mit d-Mannonsäure die i-Mannonsäure.

Aus i-Mannonsäure lässt sie sich wahrscheinlich durch Einwirkung von *Penicillium glaucum* abscheiden, besser durch Krystallisation des Strychninsalzes der i-Mannonsäure.

Man kocht das inaktive Lacton mit Strychnin und 70proc. Alkohol, filtrirt und dampft das Filtrat ein. Es krystallisiren Salze, aus welchen beim Kochen mit ab-

solutem Alkohol sich l-mannonsaures Strychnin abscheidet, in der Mutterlauge bleibt d-mannonsaures Strychnin, welches man durch Krystallisation des d-mannonsauren Morphins rein erhält.

Mit Baryt und Aether entfernt man das Strychnin und erhält dann das l-Mannonsäure-Lacton.

Durch Natriumamalgam in saurer Lösung wird sie zu l-Mannose reducirt.

Calciumsalz, $(C_6H_{11}O_7)_2Ca + 3H_2O$ (1108). Durch Kochen von Lacton, Wasser und Calciumcarbonat, Filtriren, Abscheiden mit Alkohol erhalten. Zu Nädelchen erstarrender Syrup.

γ) **i-Mannonsäure,** $C_6H_{12}O_7$.

Diese (vielleicht racemische) Verbindung entsteht beim Mischen gleicher Theile d- und l-Mannonsäure (1115), und es bleibt beim Abdampfen das

i-Lacton, $C_6H_{10}O_6$, als farblose, strahlige Krystallmasse, welche lange Prismen liefert. Ziemlich schwer in heissem Alkohol löslich. Schmp. 149 bis 155°. Schmeckt süss. Optisch inaktiv.

Nicht durch einfaches Krystallisiren, wohl aber durch Schimmelvegetation (*Penicillium*), sowie durch Krystallisation der Salze mit optisch aktiven Basen, wie Strychnin und Morphin, wird es in d- und l-Mannonsäure gespalten. Durch Erhitzen mit Chinolin wird es theilweise in i-Gluconsäure umgewandelt (1113). Mit Natriumamalgam in saurer Lösung liefert es i-Mannose.

Calciumsalz, $(C_6H_{11}O_7)_2Ca$, entsteht beim Kochen des i-Lactons mit Wasser und Calciumcarbonat; feine Nadeln, in 60 bis 70 Thln. siedenden Wassers löslich, krystallisirt erst nach dem Eindampfen wieder aus.

Phenylhydrazid, $C_6H_{11}O_6 \cdot N_2H_2C_6H_5$. Beim Erwärmen von i-Lacton, Phenylhydrazin, Wasser und Essigsäure fällt es in kochsalzähnlichen Krystallen aus. In Wasser schwerer als die Isomeren löslich, in Alkohol schwer löslich. Schmp. 230°.

3. Gulonsäure, $C_6H_{12}O_7$.

In ihren Eigenschaften der Gluconsäure ähnlich. Existirt als d-, l-, i-Gulonsäure.

α) d-Gulonsäure, $C_6H_{12}O_7$.

Entsteht nach THIERFELDER (1121) aus Glucuronsäure und nach E. FISCHER und PILOTY (1122) aus Zuckersäure durch Reduction mit Natriumamalgam. Aus Zuckersäure-Lacton stellt man zuerst durch Reduction in saurer Lösung rohe Glucuronsäure her, dann lässt man alkalisch werden und fährt fort, bis die Reductionsfähigkeit gegen FEHLING'sche Lösung verschwunden ist, dann scheidet man das Natriumsulfat mit Alkohol ab u. s. w.

Der Syrup scheidet Krystalle des Lactons ab. Gluconsäure entsteht nicht oder kaum hierbei.

Lacton, $C_6H_{10}O_6$. Schmp. 180 bis 181°. Dreht rechts, (α)D = 56·1° (1121); 55·1° (1122), die Drehung bleibt constant (1121). Die Säure selbst (Calciumsalz mit Schwefelsäure) dreht sehr schwach links (1121). Giebt mit Natriumamalgam d-Gulose und mit Salpetersäure Zuckersäure (1122).

Calciumsalz, $(C_6H_{11}O_7)_2Ca$. Amorph. Dreht links: (α)D = — 14·45°.

Kalium- und Bariumsalz krystallisiren nicht.

Phenylhydrazid. 1 Thl. Gulonsäure-Lacton, 1 Thl. Phenylhydrazin, 3 Thle. Wasser scheiden beim Erhitzen im Wasserbade nach 1 Stunde das Hydrazid als Krystallbrei ab. Leichter als Glucon-, Mannon-, Galactonsäure-Hydrazid löslich. Schmp. 147 bis 149°.

β) l-Gulonsäure, $C_6H_{12}O_7$.

Xylose-Carbonsäure.

Nach FISCHER und STAHEL (1123) verwandelt sich Xylose mit Blausäure und einigen Tropfen Ammoniak in 2 Tagen in das Amid der obigen Säure; man kocht mit Baryt, bis das Ammoniak fort ist, fällt den Baryt mit Schwefelsäure und verdampft zum Syrup, aus welchem

das Lacton krystallisirt. In der Mutterlauge bleibt eine andere Säure (Idonsäure, No. 12 auf pag. 16).

Gulonsäure-Lacton, $C_6H_{10}O_6$. Grosse Prismen [HAUSHOFER (1123)]. In heissem Wasser sehr leicht, in kaltem schwerer löslich. Die Lösung reagirt anfangs neutral. Schmp. 179 bis 181°. Dreht links, $(\alpha)_D =$ — 55·4°. Schmeckt schwach süss.

Mit Natriumamalgam in saurer Lösung liefert es l-Gulose.

1 Thl. Lacton und 2 Thle. Salpetersäure von 1·2 spec. Gew. geben, wenn sie 24 Stunden auf 50° erhitzt und dann verdampft werden, l-Zuckersäure.

Basisches Bariumsalz, $C_6H_{11}O_7 \cdot BaOH$, löslich in viel heissem Wasser, krystallisirt daraus in feinen Kryställchen.

Neutrales Bariumsalz, sehr löslich.

Calciumsalz, $(C_6H_{11}O_7)_2Ca + 3\frac{1}{2}H_2O$, Nadeln, sehr löslich, scheiden sich langsam aus dem Syrup ab.

Phenylhydrazid, $C_6H_{11}O_6 \cdot N_2H_2C_6H_5$. Wie die sehr ähnliche d-Verbindung herzustellen. Schmp. 147 bis 149°.

γ) i-Gulonsäure, $C_6H_{12}O_7$.

Das Lacton, $C_6H_{10}O_6$, krystallisirt nach E. FISCHER und STAHEL (1123) aus dem abgedampften Gemenge von d- und l-Gulonsäure. Schmp. 160°, also 20° niedriger als die Isomeren. Nach VAN T'HOFF (1124) ist es keine Verbindung, sondern ein Gemenge der Componenten.

4. Idonsäure, $C_6H_{12}O_7$.

Nach einer kurzen Mittheilung von E. FISCHER (3a, pag. 3203) entsteht l-Idonsäure neben l-Gulonsäure bei der Blausäure-Addition an Xylose.

Erhitzung mit Pyridin wandelt die l-Idonsäure z. Thl. in l-Gulonsäure um, und letztere wird auf gleiche Weise z. Thl. in l-Idonsäure übergeführt.

d-Idonsäure entsteht aus d-Gulonsäure durch theilweise Umlagerung beim Erhitzen mit Pyridin.

5. Galactonsäure, $C_6H_{12}O_7$.

Existirt nach E. FISCHER als d-Galactonsäure, l-Galactonsäure und i-Galactonsäure. Letztere wird die racemische Verbindung sein.

α) d-Galactonsäure, (s. Handb. I, pag. 302).

Die früher bekannte Säure, welche aus Galactose mit Brom hergestellt wird [s. a. SCHNELLE und TOLLENS (1107)]. Aus dem Calciumsalz abgeschieden und eingedampft, krystallisirt sie als

Galactonsäure-Lacton, $C_6H_{10}O_6$, in feineren Krystallen von ca. 92° Schmp., und als

Galactonsäure-Lacton-Hydrat, $C_6H_{10}O_6$, H_2O, in gröberen Krystallen vom Schmp. 65°, welche wohl verschieden von den von KILIANI als Galactonsäure, $C_6H_{12}O_7$, beschriebenen Krystallen sein werden.

Das Lacton und die Lactonsäure drehen links, $(\alpha)_D$ des Lactons (1107) anfänglich = — 70 bis 72°; $(\alpha)_D$ der Galactonsäure (galactonsaures Calcium mit Salzsäure) anfänglich = — 10°, bald tritt viel stärkere Drehung ein, weil Lactonbildung stattfindet [s. a. FISCHER und HERTZ (1116)].

Mit Natriumamalgam in saurer Lösung liefert das Lacton nach E. FISCHER (1117) Galactose.

Beim Erhitzen mit Pyridin wird Galactonsäure theilweise in Talonsäure (1118) verwandelt. Neben dieser entsteht unter Wasserverlust Oxymethylbrenzschleimsäure (1119).

Galactonsäure-Phenylhydrazid, $C_6H_{11}O_6 \cdot N_2H_2 \cdot C_6H_5$. Entsteht nach E. FISCHER und PASSMORE (1112) beim Erhitzen von 1 Thl. Galactonsäure, 10 Thln. Wasser, 1 Thl. Phenylhydrazin, 1 Thl. 50proc. Essigsäure im Wasserbade. Farblose, glänzende Blättchen. Schmp. 200 bis 205°, nicht in heissem, schwer in kaltem Wasser löslich.

β) l-Galactonsäure.

Wird nach FISCHER und HERTZ (1120) aus i-Galactonsäure durch Krystallisation der Strychninsalze gewonnen. d-galactonsaures Strychnin krystallisirt zuerst, l-galactonsaures Strychnin bleibt in Lösung. Man gewinnt die l-Galactonsäure nach Abscheidung des Strychnins, als Calciumsalz, welches als leichter löslich von unzersetztem i-galactonsaurem Calcium zu trennen ist.

Das l-Galactonsäure-Lacton (Calciumsalz mit Salzsäure nach dem Erhitzen) dreht stark rechts, entsprechend der Linksdrehung, welche d-galactonsaures Calcium mit Salzsäure zeigt.

Mit Natriumamalgam in saurer Lösung entsteht l-Galactose.

Die Calcium- und Cadmiumsalze, sowie das Phenylhydrazid sind den Verbindungen der d-Galactonsäure entsprechend.

γ) i-Galactonsäure.

Entsteht nach E. FISCHER und HERTZ (1120) aus Schleimsäure-Lacton oder Schleimsäure-Diäthylester mit Natriumamalgam in saurer Lösung. Man isolirt sie als Bariumsalz, welches dann mit Schwefelsäure zersetzt wird.

i-Galactonsäure-Lacton, $C_6H_{10}O_6$, bildet feine Prismen. Schmp. 122 bis 125°. In Aceton und in Essigäther ist es schwer löslich. Mit Salpetersäure liefert es Schleimsäure. Es wird mit Natriumamalgam in saurer Lösung zu i-Galactose. Spaltet sich durch Krystallisation der Strychninsalze in d- und l-Galactonsäure.

Bariumsalz, $(C_6H_{11}O_7)_2Ba + 2\frac{1}{2}H_2O$. Feine Nadeln.

Calciumsalz, $(C_6H_{11}O_7)_2Ca + 2\frac{1}{2}H_2O$. Mikroskopische Prismen. Obgleich in heissem Wasser schwer löslich, krystallisirt es langsam aus.

Cadmiumsalz, $(C_9H_{11}O_7)_2Cd + H_2O$. Kugelförmig verwachsene Nadeln. In kaltem Wasser schwer löslich. Es existirt ein unlösliches basisches Salz, welches durch Kohlensäure zersetzt wird.

Phenylhydrazid, $C_6H_{11}O_6 \cdot N_2H_2C_6H_5$. Farblose Nadeln. Schmp. gegen 205°.

6. Talonsäure, $C_6H_{12}O_7$.

Wohl d-Talonsäure.

Entsteht nach E. FISCHER (1118) theilweise aus d-Galactonsäure durch Erhitzen mit Chinolin oder besser Pyridin auf 140 bis 150°. Man treibt nachher mit Baryt das Pyridin aus, entfernt den Baryt mit Schwefelsäure, kocht mit Cadmiumhydroxyd und lässt die unveränderte Galactonsäure als Cadmiumsalz krystallisiren, aus der Mutterlauge gewinnt man mit Bleiessig ein unlösliches Bleisalz der Talonsäure, und nachher krystallisirtes Brucinsalz und reine Talonsäure. Talonsäure ist syrupförmig, bildet mit Salpetersäure Taloschleimsäure, welche leicht löslich ist. Ihr Lacton bildet mit Natriumamalgam in saurer Lösung Talose. Beim Erhitzen mit Pyridin geht Talonsäure theilweise wieder in d-Galactonsäure über.

Cadmiumsalz, $(C_6H_{11}O_7)_2Cd + H_2O$. Wird durch Alkohol als Syrup, der sich in feine Nadeln verwandelt, gefällt. In Wasser sehr löslich.

Phenylhydrazid, $C_6H_{11}O_6 \cdot N_2H_2C_6H_5$. Aus concentrirten Lösungen zu gewinnen. Farblose Prismen. Leicht löslich in Wasser. Schmp. gegen 155°.

7. Chitonsäure, $C_6H_{12}O_7$.

Zerlegt man Glycosamin aus Chitin mit salpetriger Säure, so entsteht bekanntlich eine glycoseartige, noch nicht isolirte Substanz (die Chitose), diese liefert nach E. FISCHER und TIEMANN (1125) beim Oxydiren mit Brom die entsprechende Glyconsäure, die Chitonsäure, wo-

zu ausführliche Vorschrift gegeben wird. Man isolirt sie als Calciumsalz.

Chitonsäure. Beim Eindampfen der aus dem Calciumsalz und Oxalsäure erhaltenen Lösung bleibt ein Syrup, der ein Gemenge der Säure und ihres Lactones zu sein scheint. Dreht rechts, $(\alpha)_D = + 44{\cdot}5^{\circ}$. Giebt beim Oxydiren mit Salpetersäure Isozuckersäure, mit Natriumamalgam wurde kein Zucker erhalten.

Calciumsalz, $(C_6H_{11}O_7)_2Ca$. Vierseitige Plättchen, in heissem Wasser leicht löslich, in 12 Thln. Wasser von 20° löslich. Dreht rechts, $(\alpha)_D = + 32{\cdot}8^{\circ}$.

Strontiumsalz, krystallisirt, sehr leicht löslich.

Barium- und Cadmiumsalz sind als Gummi erhalten.

Bleisalz ist mit Bleiessig nicht zu fällen.

Phenylhydrazid sehr leicht löslich.

Anhang zu Chitonsäure.

Chitaminsäure, $C_6H_{13}NO_6$.

Entsteht nach E. Fischer und Tiemann (1125) beim Oxydiren von Glycosamin mit Brom und Wasser. Farblose Blätter oder Nadeln. In kaltem Wasser nicht sehr leicht, in heissem Wasser sehr leicht, in Alkohol schwer, in Aether nicht löslich. Dreht in wässriger Lösung wenig rechts, in salzsaurer Lösung stärker.

Kupfersalz, $(C_6H_{12}NO_6)_2Cu$. Blaue Krystallmasse.

Silbersalz, weisse Nadeln.

Zinksalz, Krystalle.

Die Säure bildet auch mit Salzsäure und Bromwasserstoffsäure krystallisirte Verbindungen.

Bromhydrat, $C_6H_{13}NO_6 \cdot HBr$.

Mit Jodwasserstoff verliert die Chitaminsäure Sauerstoff und bildet eine Amidooxycapronsäure, anscheinend $C_6H_{13}NO_3$. Diese krystallisirt in Prismen und Tafeln und schmilzt bei 220 bis 230°. Mit salpetriger Säure liefert Chitaminsäure Chitarsäure.

Chitarsäure, $C_6H_{10}O_6$.

Entsteht nach FISCHER und TIEMANN (1125), wenn man Chitaminsäure in Salzsäure löst und mit salpetrigsaurem Silber zersetzt. Man isolirt sie als Calciumsalz.

Chitarsäure ist als Gemenge von Syrup mit Krystallen erhalten. Dreht rechts. Mit Salpetersäure entsteht eine Säure, welche ein krystallinisches Calciumsalz (vielleicht Isozuckersäure) liefert.

Calciumsalz, $(C_6H_9O_6)_2Ca + 4H_2O$, hübsche Krystalle, welche verwittern und bei 140° wasserfrei werden.

Phenylhydrazid nicht schwer löslich.

Anhang zu den Hexonsäuren.

Rhamnohexonsäure, $C_7H_{14}O_7$.

Rhamnosecarbonsäure. Isodulcitcarbonsäure.

Wie andere Derivate der Rhamnose halten auch diese Verbindungen trotz des Namens »Hexonsäure« 7 At. Kohlenstoff (s. pag. 147 Anm.).

$CH_3 \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHOHCHOH \cdot CHOH \cdot COOH$.

Zwei isomere »antiloge« Säuren.

α) **α-Rhamnohexonsäure,** $C_7H_{14}O_7$.

Aus Rhamnose entsteht durch Addition von Blausäure und Zersetzung des Cyanhydrins mit Basen die α-Rhamnohexonsäure. Nach FISCHER und TAFEL (1126) erwärmt man 25 Grm. Rhamnose, 25 Grm. Wasser und 7·5 Cbcm. Blausäure-Anhydrid auf 30°, kühlt nach einiger Zeit ab und zersetzt nach längerem Stehen und dem Verjagen der überschüssigen Blausäure mit Baryt. Nach dem Einleiten von Kohlensäure, Filtriren und Eindampfen krystallisirt das Bariumsalz der Säure [s. a. WILL und PETERS (1127)].

Nach dem Ausfällen des Bariums mit Schwefelsäure und dem Abdampfen erhält man das Lacton der Säure in Krystallen. Die Säure selbst ist unbeständig.

Rhamnohexonsäure-Lacton, $C_7H_{12}O_6$, Nädelchen. Schmp. 168 bis 169°. In Wasser und Alkohol

sehr leicht, in Aether sehr schwer löslich, dreht rechts, $(\alpha)_D = + 83{\cdot}8°$ (1128). Natriumamalgam reducirt zu α-Rhamnohexose (1129).

Bariumsalz, $(C_7H_{13}O_7)_2Ba$, Blättchen, in kaltem Wasser schwer, in absolutem Alkohol nicht löslich.

Calciumsalz, $(C_7H_{13}O_7)_2Ca$, gummiartig.

Cadmiumsalz, $(C_7H_{13}O_7)_2Cd$, farblose, glänzende Blättchen, in 271 Thln. kalten und 20 Thln. heissen Wassers, nicht in Alkohol löslich (1129).

Rhamnose-Carbonsäure bildet mit Jodwasserstoff und Phosphor eine ölige Säure (1126).

Beim Behandeln mit Natriumamalgam in saurer Lösung geht die Säure in Rhamno-Hexose, $C_7H_{14}O_6$, über [FISCHER und PILOTY (1128)].

Mit Salpetersäure von 1·2 spec. Gew. liefert sie durch Oxydation Schleimsäure [FISCHER und MORELL (1129)].

Basisches Bleisalz entsteht als weisser Niederschlag mit Bleiessig.

Brucinsalz aus der Säure und Brucin erhalten, Warzen bei 120 bis 123° schmelzbar, in Wasser und heissem Alkohol leicht löslich.

Phenylhydrazid (1112, 1129), $C_7H_{13}O_6 \cdot N_2H_2C_6H_5$, entsteht beim Erhitzen der Säure mit Phenylhydrazin und Essigsäure. Bei 210° schmelzende, farblose, sechsseitige Blättchen, welche in 72 Thln. Wasser von 17° löslich sind.

β) β-Rhamnohexonsäure.

Das Lacton der α-Säure geht nach E. FISCHER und MORELL (1129) beim Erhitzen mit Pyridin und Wasser im Autoclaven auf 150 bis 155° theilweise in die β-Säure über. Man kocht dann mit Baryt das Pyridin fort und erhält einen grossen Theil der α-Säure als Bariumsalz zurück und einen anderen Theil als Cadmiumsalz. Die als Cadmiumsalz in der Mutterlauge gebliebene β-Säure wird mit Brucin verbunden als krystallisirtes Salz gewonnen.

β-Rhamnohexonsäure-Lacton, $C_7H_{12}O_6$, farblose, glänzende Platten. Schmp. 134 bis 138°, sehr leicht löslich. Dreht rechts, $(\alpha)_D = + 43{\cdot}34°$.

Bariumsalz und Cadmiumsalz sehr leicht löslich, letzteres bildet ein Gummi.

Brucinsalz. Kugelige Krystallaggregate. Schmp. 114 bis 118°. Sehr leicht in Wasser, schwer in Aceton, sehr schwer in Aether löslich.

Phenylhydrazid, $C_7H_{13}O_6 \cdot N_2H_2C_6H_5$, durch Erhitzen mit Wasser und Phenylhydrazin zu erhalten. Absoluter Alkohol und Aether fällen es krystallinisch. Aus Alkohol oder Aceton umzukrystallisiren. In Wasser sehr leicht löslich. Schmp. gegen 170°.

β-Rhamnohexonsäure wandelt sich durch Erhitzen mit Pyridin und Wasser theilweise in die α-Verbindung zurück.

Mit Natriumamalgam und Wasser bildet sich ein Zucker, welcher mit Phenylhydrazin ein bei 200° schmelzendes Osazon, also das Osazon der Rhamnohexose, $C_7H_{14}O_6$, liefert.

Mit Salpetersäure von 1·2 spec. Gew. bildet β-Rhamnohexonsäure die der Schleimsäure isomere leicht lösliche l-Taloschleimsäure, von $(\alpha)_D = -33{\cdot}9°$ (1129).

Anhang zu den Hexonsäuren,

Glucuronsäure.

Glycuronsäure, $C_6H_{10}O_7$ (s. Handb. I, pag. 324).

Lacton, $C_6H_8O_6$.

COOH · CHOH · CHOH · CHOH · CHOH · COH

(Configuration s. pag. 20).

Nach E. Fischer und Piloty (1122) erhält man Glucuronsäure durch Reduction der Zuckersäure.

Man behandelt Zuckerlactonsäure längere Zeit mit 2½proc. Natriumamalgam in schwach schwefelsaurer Lösung. Nach Entfernung des Natriumsulfats mit Alkohol und noch vorhandener Zuckersäure mit Bleiweiss u. s. w. erhält man aus der abgedampften Flüssigkeit Krystalle von Glucuronsäure. Zugleich entsteht durch weitere Reduction nicht unbedeutend Gulonsäure.

Vielleicht entsteht sie (oder ein Isomeres) aus Gluconsäure mit Brom [Tiemann (1111)].

Glucuronsäure sowie eine isomere Säure und eine Säure, $C_5H_8O_7$, (vielleicht eine Trioxybuttersäure) hat SCHMIEDEBERG (Ber. 25, Ref., pag. 472) aus dem Chondrosin durch Kochen mit Baryt erhalten. Das Chondrosin ist ein Spaltungsprodukt der Chondroïtin-Schwefelsäure, welche aus dem Knorpel der Nasenscheidewand des Schweins auf die a. a. O. angebene Weise entsteht.

Bei der Bildung von Glucuronsäure-Derivaten im Organismus aus Traubenzucker wird augenscheinlich die Aldehydgruppe des Traubenzuckers durch Verbindung mit den eingegebenen fremden Stoffen festgelegt und vor der Oxydation bewahrt; zugleich wird die entgegengesetzt liegende Gruppe CH_2OH zu $COOH$ oxydirt [E. FISCHER und PILOTY (1122)]. (Wenn hieraus CO_2 abgespalten wird, muss Xylose entstehen. S. pag. 60.)

Glucuronsäure-Lacton oder -Anhydrid besitzt MANN und nach TOLLENS (1130) $(\alpha)_D = + 18{\cdot}2$ bis $18{\cdot}4°$.

Glucuronsäure bildet nach THIERFELDER (1131) beim Erhitzen mit Kali keine Milchsäure, dagegen Brenzcatechin, Protocatechusäure, Oxalsäure.

Beim Gähren von Glucuronsäure mit Kloakenschlamm tritt vielleicht Milchsäure auf.

Mit concentrirter Schwefelsäure [v. UDRANSKY (1132)], sowie besonders beim Kochen und Destilliren von Glucuronsäure und ihren Derivaten mit verdünnter Schwefelsäure und Salzsäure tritt viel Furfurol auf [GÜNTHER, DE CHALMOT, MANN und TOLLENS (1133, 1130)], nach MANN ca. 17%. Dies kann zur quantitativen Bestimmung der Glucuronsäure und ihrer Derivate wie Euxanthinsäure, Urochloralsäure etc. dienen. Zugleich entweicht 1 Mol. Kohlensäure.

Glucuronsäure giebt ferner mit Phloroglucin und Salzsäure dieselbe Farbenreaction und denselben Spectral-Absorptionsstreifen, wie die Pentosen (1133).

Mit Natriumamalgam giebt Glucuronsäure nach THIERFELDER (1121) Gulonsäure, welche als Lacton krystallisirt.

Das Phenylosazon der Glucuronsäure ist nach HIRSCHL (1134), wenn man eine Stunde lang erwärmt, braungelb, amorph und schmilzt bei 150°. Es ist nicht mit Glucosazon zu verwechseln und stört nicht die Bildung des letzteren.

Glucuronsäure-Dibenzoat, $C_6H_8O_5(C_7H_5O_2)_2$, entsteht nach THIERFELDER (1131) beim Schütteln von Glucuronsäure mit Benzoylchlorid und Natronlauge. Zähe, hart werdend, in Wasser unlöslich, reducirt FEHLING'sche Lösung. Schmp. 107°.

Anilido-Glucuronsaures Kalium, $C_6H_9O_6 \cdot K \cdot C_6H_5N$. Entsteht aus glucuronsaurem Kalium mit Anilin. In Wasser lösliche Flittern, linksdrehend, Schmp. 177°.

Toluylendiamin-Derivat, $(C_6H_8O_6K)_2C_7H_6N_2H_2$, entsteht aus den Bestandtheilen, ist dem vorher genannten Salze ähnlich.

Von den nach Eingabe verschiedener Stoffe im Harn auftretenden linksdrehenden Glucuronsäurederivaten möge noch folgendes erwähnt werden:

Phenylglucuronsäure, $C_6H_9O_7 \cdot C_6H_5$ [KÜLZ (1135)]. Der Harn von Lapins, welche täglich 0·5 Grm. Phenol erhalten haben, wird verdampft, und die Phenylglucuronsäure mit Alkohol und Aether ausgeschüttelt. Durch Fällen mit Bleiessig wird sie als basisches Salz abgeschieden.

Sie krystallisirt in asbestartigen Nadeln und ist in warmem Wasser löslich. Schmp. etwa bei 148°. Durch Kochen mit Schwefelsäure wird sie in Phenol und Glucuronsäure gespalten, sie reducirt folglich nach dem Kochen mit Schwefelsäure FEHLING'sche Lösung.

Kaliumsalz krystallisirt, ist in Alkohol schwer löslich.

Natriumsalz krystallisirt.

Bariumsalz krystallisirt nicht.

Basisches Bleisalz (s. o.).

Hydrochinon-Glucuronsäure.

Resorcin-Glucuronsäure.

Thymol-Glucuronsäure.

Diese mit Glucuronsäure gepaarten Säuren entstehen nach KÜLZ (1135) nach Eingabe der betreffenden Substanzen an Lapins und Kaninchen. Stets drehte der Harn links.

Die Säuren und ihre Salze sind, wie bei der Phenylglucuronsäure beschrieben ist (s. o.), aus dem Harn isoliert, jedoch nicht krystallinisch erhalten worden. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure werden sie in ihre Bestandtheile zerlegt.

Terpenoglucuronsäure entsteht nach KÜLZ (1135), [s. a. ALMEN, MALMSTEN, SCHMIEDEBERG, VETLESEN, Citate s. KÜLZ (1135)] nach Eingabe von Terpentinöl. Die Säure und ihre Salze sind amorph. Sie wird sehr leicht gespalten und dadurch reducirend. Als Spaltungsprodukt erhält man

Terpentinol, $C_{10}H_{16}O$, als Oel.

Chinäthonsäure.

Die freie Chinäthonsäure ist $C_6H_9O_7 \cdot C_6H_4OC_2H_5$; sie spaltet nach LEHMANN (1136) beim Kochen mit Säuren Paraoxyphenetol (Hydrochinonäthyläther) ab.

Silbersalz, $C_{14}H_{19}O_9Ag$.

Kaliumsalz, $C_{14}H_{17}O_8K$.

Dichlorthymol-Glucuronsäure, $C_{16}H_{22}Cl_2O_8$ ($= C_6H_{10}O_7 + C_{10}H_{12}Cl_2O$), wird nach BLUM (1137) aus dem nach Eingabe von Thymol entleerten menschlichen Harn mit Salzsäure und unterchlorigsaurem Natron in Nadeln abgeschieden. In kaltem Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether etc. leicht löslich. Schmp. 125 bis 126°. Dreht links, $(\alpha)_D = -66° 11'$. Starke, einbasische Säure, in Alkalien löslich, reducirt FEHLING'sche Lösung nicht.

Silbersalz, Niederschlag.

Bariumsalz, $(C_{16}H_{21}Cl_2O_8)_2Ba$. Weisse Krusten.

Beim Destilliren mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt die Säure in die Bestandtheile.

Resacetophenon-Glucuronsäure, $C_{14}H_{16}O_9 \cdot H_2O$, ($= C_6H_{10}O_7 + C_6H_3(OH)_2COCH_3$). Wird nach Eingabe von Resacetophenon nach NENCKI (1138) ausgeschieden und als Kupfersalz gewonnen. Feine, weisse Nadeln.

Kupfersalz, $C_{14}H_{14}O_9 \cdot Cu + 4H_2O$. Blassblaue Nadeln.

Paraoxypropiophenon-Glucuronsäure. Wird nach Eingabe von Paraoxypropiophenon nach NENCKI (1138) im Harn ausgeschieden. Bleiessig fällt sie. Eine entsprechende Verbindung entsteht auch nach Eingabe von Gallacetophenon.

Oxygluconsäure, $C_6H_{10}O_7 + 2H_2O$.

In Berührung mit einer Bacterienart wird d-Glucose nach BOUTROUX (1139) oxydirt, und es entsteht eine Säure von der Zusammensetzung der Glucuronsäure, welche sich aber von letzterer dadurch unterscheidet, dass sie linksdrehend ist, dass sie mit Wasser krystallisirt, und dass ihre Salze mit Calcium, Strontium, Cadmium, Blei krystallisiren [s. a. (1140)]. Die Säure ist in Alkohol sehr leicht löslich. $(\alpha)_D = -14{\cdot}5°$, berechnet auf $C_6H_{10}O_7$ in fast 2 proc. Lösung.

Calciumsalz, $(C_6H_9O_7)_2Ca + 3H_2O$, mikroskopische, klinorhombische Prismen.

Strontiumsalz, $(C_6H_9O_7)_2Sr + 3H_2O$. Täfelchen, welche bald verwachsen.

Cadmiumsalz, $(C_6H_9O_7)_2Cd + 2H_2O$. Klinorhombische Prismen.

Bleisalz, $(C_6H_9O_7)_2Pb + 2H_2O$. Krystalle, aus dem Bariumsalz mit Bleiacetat zu erhalten.

Saure Wismuthnitratlösungen geben mit den Oxygluconaten Niederschläge, welche ausgewaschen sich beim Erhitzen entzünden, und vielleicht eine andere Säure enthalten.

Anhang zu Hexonsäure.

Maltol, $C_6H_6O_3$.

Unter diesem Namen beschreibt BRAND (1141) Krystalle, welche sich beim Erhitzen von feuchtem Gerstenmalz, speciell bei der Röstung des sog. Malzkaffees, bilden. KILIANI und BAZLEN (1142) haben sie weiter untersucht. Man erhält ein Destillat, welches Eisenchlorid intensiv wie Salicylsäure röthet, und gewinnt durch Ausschütteln desselben mit Aether oder besser Chloroform einen Verdunstungsrückstand, welcher krystallisirt. Durch Sublimation wird das Maltol gereinigt. Lange Nadeln, Schmp. 159°. Krystallform s. (1142a). Schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich. Chloroform löst es sehr leicht, schwerer lösen Alkohol und Aether, nicht Petroleumäther.

Maltol hat Phenolcharakter, ist eine schwache Säure, reducirt FEHLING'sche Lösung in der Wärme, färbt sich mit Eisenchlorid roth, aber nicht mit MILLON's Reagens, während Salicylsäure durch letzteres in Lösung in der Hitze geröthet wird. Es ist verschieden von Pyrogallol, Phloroglucin und Oxyhydrochinon. Es wird aus Glucose oder Maltose durch Wasserabspaltung entstehen. Vielleicht ist es Methyl-Pyromeconsäure (1142). Die Salze erhält man durch Lösen in verdünntem Alkali und Zusatz der betreffenden Metalllösungen.

Calciumsalz, $(C_6H_5O_3)_2Ca + 5H_2O$. Feine Nadeln.

Kupfersalz, $(C_6H_5O_3)_2Cu$. Nädelchen.

Zinksalz, $(C_6H_5O_3)_2Zn$ + Wasser. Nadeln.

Monobenzoat, $C_6H_5O_2 \cdot C_7H_5O_2$. Entsteht mit Benzoylchlorid und Natron. Krystalle. Schmp. 115 bis 116°.

Maltol giebt mit Kaliumpermanganat und mit Silberoxyd Essigsäure.

Heptonsäuren, $C_7H_{14}O_8$.

Einbasische, 7werthige Säuren mit 7 At. Kohlenstoff.

1. **Glucoheptonsäuren**, $C_7H_{14}O_8$ (Config. 3a, pag. 3215).

α) **α-Glucoheptonsäure**, $C_7H_{14}O_8$.

Dextrosecarbonsäure (Handb. I, pag. 61).

E. FISCHER (1143) hat sie in grösserer Menge aus dem Blausäure-Additionsprodukt der d-Glucose (Dextrose) erhalten. 5 Kgrm. Glucose, 25 Liter 3proc. Blausäure, 10 Cbcm. Ammoniak werden nach 6tägigem Stehen bei 28° mit überschüssigem Baryt gekocht, bis das Ammoniak verjagt ist. Nach Ausfällung des Baryts mit Schwefelsäure und nach dem Eindampfen krystallisirt das α-Glucoheptonsäure-Lacton, $C_7H_{12}O_7$. In der Mutterlauge bleibt die β-Glucoheptonsäure. Die α-Säure entsteht auch theilweise beim Erhitzen der β-Säure mit Pyridin. Schmp. 145 bis 148° (1144). Dreht links; $(\alpha)_D = -55·3°$.

Natriumamalgam bildet in saurer Lösung aus dem α-Heptonsäurelacton die α-Glucoheptose. Mit Salpetersäure entsteht α-Gluco-Pentaoxypimelinsäure (1209, 1210).

Calciumsalz, $(C_7H_{13}O_8)_2Ca$. Gummiartig (1144).

Phenylhydrazid, $C_7H_{13}O_7 \cdot N_2H_2C_6H_5$. Schmp. 172°.

β) **β-Glucoheptonsäure**, $C_7H_{14}O_8$.

Aus der obigen Mutterlauge wird nach E. FISCHER (1143) durch Kochen mit Brucin und Wasser das Brucinsalz hergestellt, dies aus Alkohol umkrystallisirt und dann mit Baryt zersetzt. Das Brucin wird durch Abfiltriren und mit Alkohol entfernt, und das Glucoheptonat mit Schwefelsäure von Baryt befreit. Aus dem Syrup krystallisirt das

β-Glucoheptonsäure-Lacton, $C_7H_{12}O_7$. Nadeln. Reagirt neutral, löst sich leicht in Wasser, schwer in kaltem Alkohol. Es dreht links, $(\alpha)_D = -67·7°$. Zuerst

ist Mehrdrehung vorhanden. Schmp. 151 bis 152°. Erhitzt man 4 Thle. Lacton, 4 Thle. Pyridin, 20 Thle. Wasser auf 140°, so wird die β-Säure z. Thl. in α-Säure verwandelt.

Mit Natriumamalgam in saurer Lösung entsteht β-Glucoheptose. Mit Salpetersäure entsteht β-Gluco-Pentaoxypimelinsäure (1210).

Cadmiumsalz krystallisirt.

Barium-, Calciumsalz sind bisher amorph erhalten.

Bleiessig giebt besonders in der Wärme einen Niederschlag des Bleisalzes.

Phenylhydrazid, $C_7H_{13}O_7 \cdot N_2H_2C_6H_5$. Durch Erhitzen mit Phenylhydrazin und Zusatz von absolutem Alkohol zu erhalten. Blättchen. Leichter als α-Glucoheptonsäure-Phenylhydrazid in Wasser löslich. Schmp. 150 bis 152°.

2. Mannoheptonsäuren.

Sie existiren als d-, l- und i-Verbindung.

α) d-Mannoheptonsäure, $C_7H_{14}O_8$.

Mannosecarbonsäure. Sie ist von Fischer, Hirschberger (1153) und Passmore (1154) aus reiner Mannose, sowie aus rohem Mannosesyrup aus Steinnussspähnen durch Anlagerung von Blausäure erhalten.

50 Grm. Mannose,
250 Grm. Wasser,
18 Cbcm. Blausäure,
1 Tropfen Ammoniak

scheiden innerhalb dreier Tage viel Amid der Säure ab. Man stellt durch Kochen mit Baryt das Bariumsalz her und aus diesem die Säure und das Lacton.

d-Mannoheptonsäure, $C_7H_{14}O_8$. Krystallisirt aus der ziemlich concentrirten Lösung in kleinen Prismen. Schmp. 175°. Dreht schwach links. Wandelt sich

beim Erhitzen und theilweise schon beim Stehen über Schwefelsäure oder beim Kochen der Lösung in Lacton um.

d-Mannoheptonsäure-Lacton, $C_7H_{12}O_7$. Man krystallisirt die abgedampfte Säure aus Alkohol um. Nadeln. Schmp. 148 bis 150°. Schmeckt süss. Dreht links, $(\alpha)_D = - 74{\cdot}2°$.

Bariumsalz, $(C_7H_{13}O_8)_2Ba$. Mikrokrystallinisch. In kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich, in Alkohol unlöslich.

Strontiumsalz, $(C_7H_{13}O_8)_2Sr$ [FISCHER und HARTMANN (1155)]. Undeutlich krystallinisch.

Calciumsalz, $(C_7H_{13}O_8)_2Ca$. Nadeln, in 30 Thln. heissen Wassers löslich.

Cadmiumsalz, $(C_7H_{13}O_8)_2Cd$. Nadeln, in 100 Thln. heissen Wassers löslich.

Strychninsalz (1155). Aus den Bestandtheilen zu bereiten; krystallisirt, zerlegt sich schon durch Kochen mit Alkohol.

Brucinsalz, $C_{23}H_{26}N_2O_4 \cdot C_7H_{14}O_8$, mit etwas Wasser. Würfelähnliche Krystalle. Schmp. 161°. In Wasser leicht, in absolutem Alkohol schwer löslich.

Phenylhydrazid, $C_7H_{13}O_7 \cdot N_2H_2C_6H_5$ (1156). Aus dem Bariumsalz nach dem Kochen mit Natriumcarbonat, Filtriren, Neutralisiren mit Essigsäure durch Erhitzen mit Phenylhydrazinacetat gewonnen. Kleine Prismen. Schmp. 220 bis 223°. In heissem Wasser löslich.

d-Mannoheptonsäure liefert mit Jodwasserstoff (1153) und rothem Phosphor normale Heptylsäure, $C_7H_{14}O_2$.

Mit Salpetersäure entsteht nach FISCHER und HARTMANN (1155) Manno-Pentaoxypimelinsäure, $C_7H_{12}O_9$.

β) l-Mannoheptonsäure, $C_7H_{14}O_8$.

Ihr Nitril entsteht nach E. FISCHER und SMITH (1157), aus l-Mannose durch Blausäure-Anlagerung, und die

Säure wird erst als Bariumsalz, dann als Lacton gewonnen.

l-Mannoheptonsäure-Lacton, $C_7H_{12}O_7$. Krystalle. In absolutem Alkohol schwer, in Aether unlöslich. Reaction neutral. Schmp. 153 bis 155°. Dreht rechts. $(\alpha)_D = + 75{\cdot}1°$.

Bariumsalz, $(C_7H_{13}O_8)_2Ba$. Krystalle. In heissem Wasser schwer löslich, in Alkohol unlöslich.

Phenylhydrazid, $C_7H_{13}O_7 \cdot N_2H_2C_6H_5$. Scheidet sich beim Erhitzen mit Phenylhydrazinacetat bald krystallisirt ab. Schmp. 220°.

γ) i-Mannoheptonsäure, $C_7H_{14}O_8$.

Krystallisirt aus gemengten Lösungen der d- und l-Verbindungen und entsteht aus i-Mannose mit Blausäure.

Das Lacton, $C_7H_{12}O_7$, krystallisirt in Nadeln, ist etwas schwerer löslich als die Componenten. Schmp. 85°. Schmeckt süss.

Calciumsalz, $(C_7H_{13}O_8)_2Ca + H_2O$. Scheidet sich aus Lacton und Calciumcarbonat beim Kochen als krystallinisches Pulver ab.

Phenylhydrazid, $C_7H_{13}O_7 \cdot N_2H_2C_6H_5$. Bildet sich leicht beim Erhitzen. Glänzende Nädelchen. Schmp. 225°.

3. Galaheptonsäure, $C_7H_{14}O_8$ (Handb. I, pag. 359).
Galactosecarbonsäure. Hexahydroxyheptylsäure.

Entsteht nach Maquenne (1148) und Kiliani (1149) aus Galactose mit verdünnter Blausäure und einem Tropfen Ammoniak. Die Galactose löst sich auf, und das Amid der Säure scheidet sich ab. Man kocht mit Kalk oder Baryt und erhält aus den betreffenden Salzen die Säure.

Galaheptonsäure, $C_7H_{14}O_8$. Nädelchen, sehr leicht löslich. Schmp. 145°, verlieren beim Schmelzen Wasser.

Galaheptonsäure-Lacton, $C_7H_{12}O_7$, entsteht nach E. Fischer und Behringer (1150) aus der Säure

beim Abdampfen im Wasserbade. Krystalle. Schmp. 149 bis 150°.

Mit Salpetersäure entstehen nach KILIANI (1151) Gala-Pentaoxypimelinsäure und der Monoaldehyd derselben (Aldehydgalactonsäure, s. unten).

Galaheptonsäure giebt nach KILIANI mit Jodwasserstoff und rothem Phosphor normale Heptylsäure und das Lacton der normalen γ-Hydroxyheptylsäure.

Mit Natriumamalgam in saurer Lösung liefert das Lacton nach FISCHER und BEHRINGER (1150) Galaheptose, $C_7H_{14}O_7$.

Kaliumsalz, $C_7H_{13}O_8K + H_2O$. (1149) Prismen, sehr löslich.

Bariumsalz, $(C_7H_{13}O_8)_2Ba$. (1148). Mikroskopische Nadeln. Langsam in Wasser, nicht in Alkohol löslich. Dreht rechts, $(\alpha)_D$ = ca. + 5·5°.

Calciumsalz, bisher amorph.

Amid, $C_7H_{13}O_7 \cdot NH_2$. Nadeln, wenig in Wasser löslich. Krystallisirt aus heisser Essigsäure. Schmp. 194°.

Von E. FISCHER sind über eine zweite Galaheptonsäure und daraus herzustellende Produkte Mittheilungen zu erwarten (s. 1151).

4. d-Fructoheptonsäure, $C_7H_{14}O_8$.

Lävuloheptonsäure.

Lävulosecarbonsäure (Handb. I, pag. 89).

Die Fructoheptonsäure hat keine normale Kohlenstoffkette und unterscheidet sich hierdurch von den übrigen Heptonsäuren. Nach KILIANI und DÜLL (1145) stellt man diese Säure auf die früher angegebene Weise her, indem man schnell arbeitet und gute Kühlung anwendet. 10 bis 20 Grm. Lävulosesyrup mit 20 bis 30% Wasser werden mit der äquivalenten Menge 50proc. Blausäure und 1 Tropfen Ammoniak gemengt und in kaltes Wasser gestellt. Das bald abgeschiedene Cyanhydrin oder Nitril wird nach 1 Stunde

abgesogen und getrocknet. Dann zersetzt man mit Salzsäure und dampft im Wasserbade ab, treibt dann mit Baryt das Ammoniak fort und erhält nach Fällung des Baryts mit Schwefelsäure einen Syrup und krystallisirtes Lacton, $C_7H_{12}O_7$.

Nach E. FISCHER (1146) liefert das Lacton mit Natriumamalgam einen Zucker, (wohl Fructoheptose, $C_7H_{14}O_7$). Beim Oxydiren mit 2 Thln. Salpetersäure von 1·1 spec. Gew. liefert Fructoheptonsäure-Lacton die 3basische Tetraoxy-n-butantricarbonsäure, COOH·CHOH·CHOH·CHOH·COH·(COOH)$_2$ [DÜLL (1147)].

Ammoniumsalz der Fructoheptonsäure, $C_7H_{13}O_8 \cdot NH_4$, entsteht nach DÜLL (1147) aus dem Lacton mit Ammoniak. Prismen.

Phenylhydrazid (KILIANI und DÜLL). Schmp. 162°.

Anhang zu Heptonsäure.

Rhamnoheptonsäure, $C_8H_{16}O_8$.

Einbasische, 7werthige Säure mit 8 At. Kohlenstoff (s. die Anmkg. auf pag. 147).

Diese Säure entsteht nach FISCHER und PILOTY (1158) aus Rhamnohexose durch Addition von Blausäure.

30 Grm. Rhamnohexose, 120 Grm. Wasser, 6 Grm. wasserfreie Blausäure scheiden nach 2 Tagen Krystalle des Amids der obigen Säure ab.

Man kocht mit Baryt und erhält das Bariumsalz der Säure, und hieraus mit Schwefelsäure die Säure. Man dampft ab, und es krystallisirt das Lacton.

Rhamnoheptonsäure-Lacton, $C_8H_{14}O_7$. Nädelchen, in Wasser sehr leicht, weniger in Methyl- und Aethylalkohol, nicht in Aether löslich. Dreht rechts, $(\alpha)_D = + 55{\cdot}6°$, die Drehung bleibt constant.

Mit Natriumamalgam wird sie zu Rhamnoheptose.

Mit essigsaurem Phenylhydrazin entsteht das Hydrazid der Säure.

Rhamnoheptonsäure-Hydrazid, $C_8H_{15}O_7 \cdot H_2N_2C_6H_5$. 10proc. Lösungen des Lactons geben mit Phenylhydrazin auf dem Wasserbade in $\frac{3}{4}$ Stunden das Hydrazid, welches zum grossen Theil beim Erkalten krystallisirt. Schmp. 215°. Feine, weisse, kugelförmig gruppirte Nadeln, in kaltem Wasser und Alkohol recht schwer, in heissem Wasser ziemlich leicht löslich.

Gala-Pentaoxypimelinsäure-Monoaldehyd, $C_7H_{10}O_7$.

Aldehyd-Galactonsäure.

Diese Säure, welche an Stelle des CH_2OH der Galaheptonsäure die Aldehydgruppe enthält und folglich der Glucuronsäure analog ist, entsteht nach KILIANI (1151) beim Oxydiren der Galaheptonsäure mit Salpetersäure neben Gala-Pentaoxypimelinsäure, und es scheidet sich ihr Lacton in grossen Krystallen ab.

Lacton, $C_7H_{10}O_7$, dicke Tafeln, Schmp. 205 bis 206°. Reagirt neutral, reducirt stark FEHLING'sche Lösung. Mit Bromwasser liefert sie die Pentaoxypimelinsäure.

Hydrazon, $C_7H_{10}O_6 \cdot N_2H \cdot C_6H_5$. Mikroskopische Säulchen. Schmp. 166°. Schwer löslich.

Octonsäuren, $C_8H_{16}O_9$.

Einbasische, 8werthige Säuren mit 8 At. Kohlenstoff.

1. Glucooctonsäuren, $C_8H_{16}O_9$ [E. FISCHER (1159)].

Die Nitrile zweier isomeren Säuren entstehen bei der Einwirkung von Blausäure auf α-Glucoheptose. Man kocht mit Baryt das entstehende Ammoniak fort und erhält nach dem Eindampfen Krystalle von α-glucooctonsaurem Barium, während das β-Salz in der Mutterlauge bleibt.

α) α-Glucooctonsäure $C_8H_{16}O_9$.

Das Bariumsalz wird mit Schwefelsäure zersetzt. Der Syrup erstarrt beim Abdampfen krystallinisch zu Lacton. Man krystallisirt aus Methylalkohol um.

Glucooctonsäure-Lacton, $C_8H_{14}O_8$. In Wasser sehr leicht, in Alkohol schwer löslich, Reaction neutral. Dreht rechts, $(\alpha)_D = + 45{\cdot}9°$.

Mit Natriumamalgam in saurer Lösung liefert das Lacton die Glucooctose.

Erhitzen mit Pyridin bringt theilweise Umlagerung in β-Glucooctonsäure hervor.

Bariumsalz, $(C_8H_{15}O_9)_2Ba$ (s. o.). Feine Nadeln, in kaltem Wasser schwer löslich.

Calciumsalz. Feine, biegsame Nadeln, sehr löslich.

Cadmiumsalz. Nadeln, sehr löslich.

Phenylhydrazid. Feine, farblose Nadeln, Schmelzpunkt gegen 215°.

β) β-Glucooctonsäure, $C_8H_{16}O_9$.

Entsteht aus Glucoheptose und Blausäure neben der α-Säure, besonders, wenn die Temperatur gegen 40° war.

Die Mutterlauge von α-glucooctonsaurem Barium liefert nach Zerlegung mit Schwefelsäure einen Syrup, aus welchem das Lacton der β-Säure krystallisirt. Sie entsteht aus α-Glucooctonsäure beim Erhitzen mit Pyridin durch theilweise Umlagerung.

β-Glucooctonsäure-Lacton, $C_8H_{14}O_8$. Prismen und Nadeln, in Wasser sehr leicht, in heissem Methyl- oder Aethylalkohol schwer löslich. Schmp. 186 bis 188°. Dreht constant rechts, $(\alpha)_D = + 23{\cdot}6°$. Natriumamalgam wandelt es in einen Zucker (wohl β-Gluco-Octose) um.

Bariumsalz ist als Gummi erhalten.

Phenylhydrazid ist in kaltem Wasser leicht löslich. Alkohol fällt es aus dem erhitzten Gemenge von Lacton und Phenylhydrazin. Nadeln. Schmp. 170 bis 172°.

2. d-Mannooctonsäure, $C_8H_{16}O_9$.

Entsteht nach E. FISCHER und PASSMORE (1160) aus d-Mannoheptose mit Blausäure und Ammoniak, wobei das Amid theilweise ausfällt. Man kocht mit Baryt u. s. w., reinigt den erhaltenen Syrup durch Ueberführung in das Hydrazid und erhält dann nach dem Wiederabscheiden u. s. w. das krystallisirende Lacton.

Mannooctonsäure-Lacton, $C_8H_{14}O_8$. Krystalle. Schmp. 167 bis 170°. In Wasser sehr leicht, in heissem Alkohol ziemlich löslich. Dreht links, $(\alpha)_D = - 43{\cdot}6°$.

Anhang zu Octonsäure.

Einbasische, 8werthige Säuren mit 9 At. Kohlenstoff (s. die Anmkg. auf pag. 147).

Rhamnooctonsäure, $C_9H_{18}O_9$.

Eine aus Rhamnoheptose, $C_8H_{16}O_7$, mittelst Blausäureaddition von FISCHER und PILOTY (1158) hergestellte Säure.

6 Grm. Rhamnoheptose, 24 Grm. Wasser, 0·73 Grm. wasserfreie Blausäure geben bei 40° nach 3 Tagen Krystalle des Amides der Säure. Durch Zersetzung mit Baryt und Abscheiden der Säure mittelst Schwefelsäure wurde Rhamnooctonsäure erhalten, und sie krystallisirte als Lacton. Zur völligen Reinigung wurde letzteres an Phenylhydrazin gebunden und aus dem Hydrazid abgeschieden.

Rhamnooctonsäure-Lacton, $C_9H_{16}O_8$. Farblose, concentrisch gruppirte Nadeln. Schmp. 171 bis 172°. Dreht links, $(\alpha)_D = - 50{\cdot}8$ (1161). In Wasser und Alkohol leicht, in Aceton ziemlich schwer löslich.

Rhamnooctonsäure-Phenylhydrazid, $C_9H_{17}O_8 \cdot H_2N_2 \cdot C_6H_5$. Entsteht beim Erhitzen der Säure mit Phenylhydrazinacetat im Wasserbade. Feine, weisse Nadeln, selbst in heissem Wasser schwer löslich. Schmp. gegen 220°. Mit Natriumamalgam in saurer Lösung wird die Säure reducirt.

Nononsäuren, $C_9H_{18}O_{10}$.

Einbasische, 9werthige Säuren mit 9 At. Kohlenstoff.

1. Gluconononsäure, $C_9H_{18}O_{10}$.

Sie entsteht nach E. FISCHER (1162) aus α-Glucooctose durch Blausäure-Anlagerung und Zersetzung des Nitrils mit Baryt. Wahrscheinlich entstehen 2 isomere Säuren hierbei; die leichter als die andere sich als Bariumsalz abscheidende Säure ist gewonnen worden. 60 Grm. Octose gaben 43 Grm. rohes Bariumsalz.

α) α-Gluconononsäure, $C_9H_{18}O_{10}$.

Das durch Umkrystallisiren gereinigte Bariumsalz liefert einen aus Säure und dem Lacton (wohl $C_9H_{16}O_9$) bestehenden Syrup. Der Syrup dreht rechts.

Mit Natriumamalgam in saurer Lösung entsteht aus dem Syrup Gluconononose.

Bariumsalz, $(C_9H_{17}O_{10})_2Ba$. Feine Nadeln, in heissem Wasser ziemlich löslich.

Calcium- und Cadmiumsalz. Leicht löslich. Gummi.

Phenylhydrazid, $C_9H_{17}O_9 \cdot N_2H_2C_6H_5$. Scheidet sich beim Erkalten der 1 Stunde lang erhitzt gewesenen Bestandtheile sofort ab. Krystallinisch. Schmp. 234°.

β) β-Gluconononsäure.

Sie ist wahrscheinlich in der Mutterlauge vom α-gluconononsauren Barium enthalten. Man gewinnt aus dieser Mutterlauge das Phenylhydrazid, welches leichter als dasjenige der α-Säure löslich ist und ca. 40° niedriger als jenes schmilzt.

2. Mannonononsäure, $C_9H_{18}O_{10}$.

Entsteht nach E. FISCHER und PASSMORE (1160) aus Mannoctose mit Blausäure und wird durch Abscheidung als Hydrazid gereinigt.

Mannononononsäure-Lacton, $C_9H_{16}O_9$. Sehr feine Nadeln, in Wasser leicht, in heissem Alkohol ziemlich leicht löslich. Schmp. 175 bis 177°. Schmeckt süss. Dreht links, $(\alpha)_D = - 41°$.

Hydrazid, $C_9H_{17}O_9 \cdot N_2H_2C_6H_5$. Nadeln, in heissem Wasser sehr schwer, in 50proc. Essigsäure leichter löslich. Schmelzpunkt gegen 254°.

Säuren, welche sich von den Biosen ableiten.

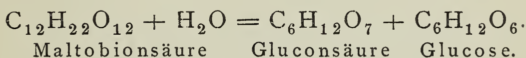
1. Maltobionsäure, $C_{12}H_{22}O_{12}$.

Eine Glucosido-Gluconsäure.

Eine von E. Fischer und J. Meyer (1164) aus Maltose durch Oxydation mit Brom erhaltene Säure. Aus der betreffenden Flüssigkeit wird sie durch Fällung mittelst basisch essigsauren Bleioxyds gewonnen, der Niederschlag wird mit Schwefelwasserstoff zersetzt u. s. w. Farbloser, in Alkohol schwer, in Aether nicht löslicher Syrup. Sie reducirt Fehling'sche Lösung nicht direkt, aber nach dem Kochen mit Säuren.

Calciumsalz, $(C_{12}H_{21}O_{12})_2Ca$. Harte, weisse Masse, sehr leicht in Wasser löslich.

Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure bringt Hydrolyse zu Gluconsäure und Glucose hervor.



$$C_{12}H_{22}O_{12} + H_2O = C_6H_{12}O_7 + C_6H_{12}O_6.$$

Maltobionsäure Gluconsäure Glucose.

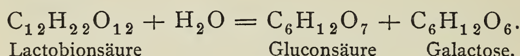
2. Lactobionsäure, $C_{12}H_{22}O_{12}$.

Eine Galactosido-Gluconsäure.

Eine aus Milchzucker durch Oxydation mit Brom nach Fischer und Meyer (1163) entstehende Säure. 1 Thl. Milchzucker, 7 Thle. Wasser, 1 Thl. Brom werden gemischt, nach 2 Tagen wird der Rest des Broms durch einen Luftstrom sowie Schwefelwasserstoff entfernt, der Bromwasserstoff durch Bleicarbonat und Silberoxyd gefällt und das zum Syrup concentrirte Filtrat mit Eisessig behandelt. Es bleibt eine zähe Masse, welche in Wasser

gelöst wird. Man fällt die Lactobionsäure mit basisch essigsaurem Bleioxyd, zerlegt den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff und fällt aus dem eingedampften Syrup die Säure mittelst Alkohols und Aethers.

Syrup, reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. Erhitzen mit verdünnter Säure bewirkt Hydrolyse zu Gluconsäure und Galactose und folglich Auftreten von Reductionskraft.



$$C_{12}H_{22}O_{12} + H_2O = C_6H_{12}O_7 + C_6H_{12}O_6.$$

Lactobionsäure Gluconsäure Galactose.

Die Säure zerlegt Carbonate.

Calciumsalz, $(C_{12}H_{21}O_{12})_2Ca$.

Bariumsalz, $(C_{12}H_{21}O_{12})_2Ba$. Beide sind sehr löslich in Wasser, gummiartig, in absolutem Alkohol unlöslich. Ebenso das Cadmiumsalz und das neutrale Bleisalz.

Das basische Bleisalz ist in Wasser unlöslich.

Die Constitution der Lactobionsäure und Maltobionsäure wird ähnlich derjenigen der aus Gluconsäure und Glucose, Galactose, Arabinose hergestellten Glycosido-Gluconsäuren (s. pag. 87) sein, und die letztgenannten von FISCHER und BEENSCH (1166) hergestellten Säuren, welche bei den betreffenden Glycosen zu finden sind, möchten zu diesen Bionsäuren gehören.

3. **Maltosecarbonsäure,** $C_{13}H_{24}O_{13}$.

Sie entsteht nach REINBRECHT und E. FISCHER (1165) aus Maltose mit Blausäure und Zersetzung des Produkts mit Baryt. Amorph, ähnlich der Lactosecarbonsäure.

Verdünnte Schwefelsäure hydrolysirt zu Glucose und α-Glucoheptonsäure.

Calciumsalz, $(C_{13}H_{23}O_{13})_2Ca$ (bei 105° getrocknet). Amorph.

4. **Lactosecarbonsäure,** $C_{13}H_{24}O_{13}$.

Sie entsteht nach REINBRECHT und E. FISCHER (1165) aus Milchzucker durch Addition von Blausäure und

nachherige Zersetzung des Produkts mit Baryt. Amorph, sehr leicht in Wasser, schwer in Alkohol, nicht in Aether löslich. Reducirt nicht.

Verdünnte Schwefelsäure bewirkt beim Kochen Hydrolyse zu Galactose und Glucoheptonsäure.

Calciumsalz, $(C_{13}H_{23}O_{13})_2Ca$ (bei 108° getrocknet). Amorph, leicht löslich.

Barium- und Strontiumsalz sind ähnlich.

Zweibasische Säuren der Zuckergruppe.

I. Trioxyglutarsäuren, $C_5H_8O_7$.

Zweibasische, 5werthige Säuren mit 5 At. Kohlenstoff.

COOH·CHOH·CHOH·CHOH·COOH (Configuration pag. 22/23).

1. Arabino-Trioxyglutarsäure, $C_5H_8O_7$.

(Optisch aktiv. Aus Arabinose, Sorbose und Rhamnose).

Nach KILIANI (1167) erwärmt man 1 Thl. Arabinose mit 2½ Thln. Salpetersäure von 1·2 spec. Gew. 6 Stunden auf 35°, dampft im Wasserbade zum Syrup, löst in Wasser, kocht mit Calciumcarbonat und filtrirt. Es scheidet sich beim Erkalten das betreffende Calciumsalz aus, und ebenso nach dem Eindampfen der Mutterlauge.

Ebenso verfährt man nach KILIANI und SCHEIBLER (1168) mit Sorbose, und nach WILL und PETERS (1169) mit Rhamnose.

Mit Oxalsäure erhält man die freie Säure, Trioxyglutarsäure, $C_5H_8O_7$, weisse Wärzchen, welche bei 127° schmelzen und keine Lactonsäure sind. Indifferent gegen FEHLING'sche Lösung. Dreht links, $(\alpha)_D$ = — 22·7° (1170). Die Drehung bleibt constant.

Kaliumsalz, $C_5H_6O_7K_2$, aus dem Calciumsalz mit kohlensaurem Kalium erhalten. Farblose, monokline Tafeln oder Prismen

[Haushofer (1168)], bildet mit Essigsäure kein saures Salz. Dreht rechts, $(\alpha)_D$ = gegen + 9·5°.

Ammoniumsalz, bildet Nadeln.

Calciumsalz, $C_5H_6O_7 \cdot Ca + 3H_2O$, s. o. Aus dem Kaliumsalz mit Chlorcalcium erhalten.

Bariumsalz, $C_5H_6O_7Ba$ (bei 100°), Niederschlag (1169).

Bleisalz, $C_5H_6O_7Pb + H_2O$. Aus dem Kaliumsalz mit Bleinitrat erhalten (1169).

Silbersalz, $C_5H_6O_7 \cdot Ag_2$. Mit Silbernitrat aus dem Kaliumsalz erhalten, voluminös, wird bald krystallinisch.

2. Xylo-Trioxyglutarsäure, $C_5H_8O_7$.
(Optisch inaktiv. Aus Xylose).

2 Thle. Xylose und 2½ Thle. Salpetersäure von 1·2 spec. Gew. werden nach E. Fischer (1170) 8 Stunden auf 40° erwärmt, dann abgedampft, gelöst, mit Calciumcarbonat gekocht. Man erhält aus dem Filtrat das Calciumsalz und aus diesem mit Oxalsäure die freie Säure, welche in farblosen, langgestreckten Tafeln krystallisirt. Sie ist in Wasser und Alkohol sehr löslich, weniger in Aceton, fast unlöslich in Chloroform und Aether. Schmp. 152° (1171). Sie bildet beim Eindampfen keine Lactonsäure. Sie ist optisch inaktiv.

Kaliumsalz, $C_5H_6O_7K_2 + 2H_2O$. Kleine, sechsseitige Tafeln.

Calciumsalz, $C_5H_6O_7 \cdot Ca$, ist in reinem Zustande sehr schwer, selbst in kochendem Wasser, löslich.

Bleisalz, Bariumsalz, Silbersalz werden aus Lösungen der Säure oder des Kaliumsalzes durch die resp. Metalllösungen gefällt.

Phenylhydrazid fällt mit Phenylhydrazin beim Erhitzen. Farblose Blättchen. Sintert bei 175°, schmilzt gegen 210°.

Beim Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor geht die Trihydroxyglutarsäure in Glutarsäure, $C_5H_8O_4$ über.

3. Ribo-Trioxyglutarsäure, $C_5H_8O_7$.

(Optisch inaktiv. Aus Ribonsäure).

10 Grm. Ribonsäurelacton werden nach E. FISCHER und PILOTY (1172) mit 25 Grm. Salpetersäure von 1·2 spec. Gew. auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand wird gelöst, mit Calciumcarbonat gekocht, und aus dem Filtrat scheidet sich das schwer lösliche Calciumsalz ab. Hieraus erhält man mit Oxalsäure die freie Säure, welche als Lactonsäure krystallisirt.

Trioxyglutarlactonsäure, $C_5H_6O_6$. Farblose, harte Nädelchen. Schmp. 170 bis 171°. Optisch inaktiv. Geht mit Jodwasserstoff und Phosphor in Glutarsäure über.

Kaliumsalz, dicker Syrup.

II. Tetroxyadipinsäuren, $C_6H_{10}O_8$.
Zuckersäuren oder Glycozuckersäuren.

Zweibasische, 6werthige Säuren mit 6 At. Kohlenstoff.

Tetraoxy-Adipinsäuren oder Tetrahydroxy-Adipinsäuren, COOH·CHOH·CHOH·CHOH·CHOH·COOH (Configuration s. pag. 18—20).

1. Gluco-Zuckersäuren, $C_6H_{10}O_8$.

Aus den Glucosen durch Oxydation erhaltene Säuren.

Eigentliche Zuckersäuren.

Mono-Anhydrid, Zuckerlactonsäure, $C_6H_8O_7$.
Di-Anhydrid, Dilacton, $C_6H_6O_6$.
Existirt als d-, l-, i-Zuckersäure.

α) d-Zuckersäure, $C_6H_{10}O_8$.

Zuckerlactonsäure, $C_6H_8O_7$.

Gewöhliche Zuckersäure (Handb. I, pag. 306).

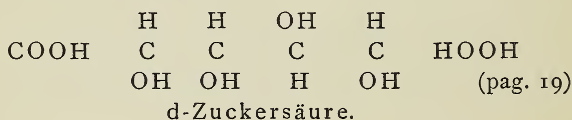
Zur Darstellung nach SOHST und TOLLENS (1173) ist anzuführen, dass man nach dem Abdampfen von 100 Grm.

Stärke, 100 Grm. Wasser, 500 Cbcm. Salpetersäure von 1·15 spec. Gew. und dem Auflösen des Rückstandes in Wasser Kaliumcarbonat so lange zusetzen muss, bis die Flüssigkeit auch nach dem Kochen alkalisch bleibt, weil sonst noch Lactonsäure vorhanden sein kann.

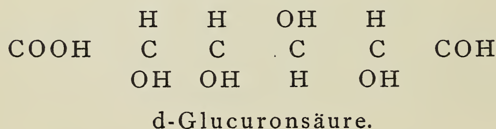
Zuckersäure entsteht nach GANS und TOLLENS (1174) bei Oxydation aller d-Glucose enthaltenden oder hydrolytisch liefernden Stoffe, und die Abscheidung von zuckersaurem Kalium oder Silber ist eine Reaction auf d-Glucose-Gruppen. Nach E. FISCHER (1175) liefert auch Gulonsäure Zuckersäure, und mit Glucuronsäure und Gulose wird dasselbe der Fall sein, somit ist der obige Schluss in dieser Hinsicht zu erweitern.

Zuckerlactonsäure liefert nach E. FISCHER und PILOTY (1177) mit Natriumamalgam in saurer Lösung Glucuronsäure und d-Gulonsäure.

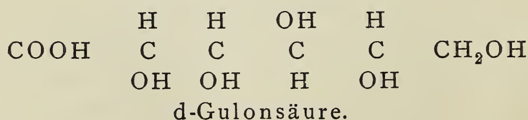
Bei der Umwandlung der Zuckersäure in Glucuronsäure, Gulonsäure und Gulose gehen folgende Aenderungen vor sich: [s. pag. 30].



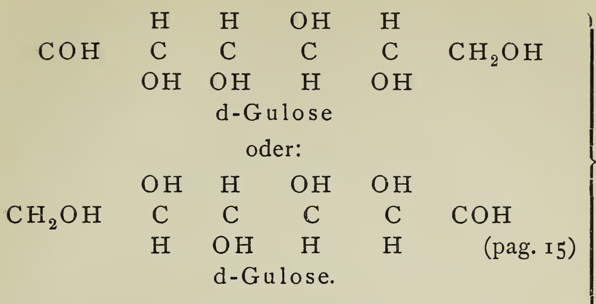
d-Zuckersäure.



d-Glucuronsäure.



d-Gulonsäure.



Mit übermangansaurem Kali und Kali bei 0° liefert Zuckersäure nach E. FISCHER und CROSSLEY (1178) Rechtsweinsäure.

Beim langen Kochen mit concentrirter Salzsäure am Rückflusskühler liefert Zuckersäure nach SCHRÖTTER (1190) Dehydroschleimsäure (Furfurandicarbonsäure).

Saures, zuckersaures Kalium, $C_6H_9O_8 \cdot K$. Dreht schwach rechts, nach dem Kochen mit Salzsäure stärker (5 proc. Lösung im 2 Decim.-Rohr dreht + 3°).

Zuckersäure-Di-Phenylhydrazid, $C_6H_8O_6(N_2H_2C_6H_5)_2$, von MAQUENNE (1179) aus Zuckersäure, salzsaurem Phenylhydrazin, essigsaurem Natrium erhalten, ist weissgelblich, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, löst sich in warmer, alkoholischer Kalilauge und krystallisirt beim Erkalten wieder aus.

Mit Schwefelsäure und Eisenchlorid giebt es die rothe Phenylhydrazidreaction. Schmp. 210°. Es ist sehr ähnlich dem Hydrazid der m-Zuckersäure oder l-Mannozuckersäure.

Zuckersaures Kalium giebt nach MAQUENNE (1179) mit Acetanhydrid und concentrirter Schwefelsäure das früher beschriebene Zuckersäure-Dilacton-Diacetat, $C_6H_4O_4(C_2H_3O_2)_2$, rhombische, schwer lösliche Täfelchen [s. KILIANI (1180)] von 188° Schmp.

β) l-Zuckersäure, $C_6H_{10}O_8$.

Entsteht aus l-Gluconsäure mit dem 3fachen Gewicht Salpetersäure von 1·15 spec. Gew. Man stellt aus der abgedampften Masse mit kohlensaurem Kalium und

Essigsäure das saure Kaliumsalz her (s. d-Zuckersäure).

Saures Kaliumsalz, $C_6H_9O_8 \cdot K$, farblose, in Wasser schwer lösliche Nadeln oder Prismen, sehr ähnlich dem d-zuckersauren Kalium. Dreht schwach links, kocht man die Lösung mit etwas Salzsäure, so dreht die frei gewordene l-Zuckerlactonsäure stark links (5proc. Lösung des Salzes im 2 Decim.-Rohr dreht — 3°).

Silbersalz, $C_6H_8O_8 \cdot Ag_2$. Aus dem mit Ammoniak neutralisirten Kaliumsalz fällt es mit Silbernitrat. Flockiger Niederschlag.

l-Zuckersäure-Di-Phenylhydrazid, s. die d-Verbindung. Blättchen. Schmp. 213 bis 214°.

γ) i-Zuckersäure, $C_6H_{10}O_8$.

Sie bildet sich beim Oxydiren von i-Gluconsäure mit Salpetersäure.

Das saure Kaliumsalz entsteht beim Mischen von d- und l-zuckersaurem Kalium. Dreht nicht.

Saures Kaliumsalz, $C_6H_9O_8 \cdot K$. Sehr feine Nadeln, in kaltem Wasser schwer löslich. Dreht nicht.

Di-Phenylhydrazid. Nahezu farblose Blätter. Schmp. 209 bis 210°.

2. Manno-Zuckersäuren, $C_6H_{10}O_8$

Lactonsäure $C_6H_8O_7$

Dilacton $C_6H_6O_6$

Die Manno-Zuckersäuren entstehen aus den Mannosen und den Mannonsäuren durch Oxydation mit Salpetersäure. Da die l-Arabinosecarbonsäure die l-Mannonsäure Fischer's ist, so ist das aus der l-Arabinosecarbonsäure erhaltene Meta-Zuckersäure-Lacton Kiliani's (Handb. I, pag. 323) identisch mit dem Dilacton der l-Manno-Zuckersäure.

α) d-Manno-Zuckersäure, $C_6H_{10}O_8$.

1 Thl. d-Mannonsäurelacton und $1\frac{1}{2}$ Thle. Salpetersäure von 1·2 spec. Gew. werden nach E. Fischer (1181) 24 Stunden bei 50° digerirt, dann abgedampft,

gelöst und mit Calciumcarbonat gekocht, aus dem Filtrat krystallisirt das Calciumsalz. Mit Oxalsäure erhält man die Säure, welche beim Abdampfen als Dilacton krystallisirt.

Man kann auch zur Darstellung von den rohen Steinnüssen ausgehen (FISCHER und PILOTY). Sie entsteht ebenfalls beim Oxydiren von Mannit mit Salpetersäure von 1·15 spec. Gew. [EASTERFIELD (1182)].

d-Manno-Zuckersäure-Dilacton, $C_6H_6O_6 + 2H_2O$. Farblose, lange Nadeln, mit 2 Mol. H_2O, welche im Vacuum über Schwefelsäure entweichen (1182); in heissem Wasser leicht, in 20 Thln. kalten Wassers nicht ganz löslich (das l-Derivat oder Metazuckersäure-Lacton löst sich in ca. 8 Thln. Wasser). Die Lösung ist neutral, wird aber bald sauer. Schmp. 180 bis 190°. Dreht sehr stark rechts. $(\alpha)_D = + 201{\cdot}8°$. Beim Erwärmen mit Alkalien wird es gelb und reducirt FEHLING'sche Lösung.

Mit Natriumamalgam erst in saurer, dann in alkalischer Lösung entsteht d-Mannonsäure (1183).

Calciumsalz, $C_6H_8O_8{\cdot}Ca$. Krystallinisches Pulver. Schwer löslich.

Bariumsalz, $C_6H_8O_8{\cdot}Ba$. Mikroskopische, langgestreckte Täfelchen.

Strontiumsalz, $C_6H_8O_8{\cdot}Sr$. Aehnlich den obigen.

Cadmiumsalz, $C_6H_8O_8{\cdot}Cd$. Sehr schwer löslich, auch mittelst Cadmiumacetats aus Lösungen zu fällen.

Das saure Kaliumsalz ist nicht schwer löslich.

Mono-Phenylhydrazid, $C_6H_7O_6{\cdot}N_2H_2C_6H_5$. Entsteht in der Kälte beim Mischen von je 1 Thl. Lacton, Phenylhydrazin und 50proc. Essigsäure und 5 Thln. Wasser. Farblose Nadeln, in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich. Schmp. 190 bis 191°.

Di-Phenylhydrazid, $C_6H_8O_6{\cdot}(N_2H_2C_6H_5)_2$. Mit überschüssigem Phenylhydrazin entsteht es beim Erhitzen. Glänzende, schwach gelb gefärbte Plättchen, fast unlöslich in heissem Wasser. Schmp. gegen 212°.

d-Mannozuckersäure-Diamid, $C_6H_8O_6 \cdot (NH_2)_2$. Entsteht mit Ammoniak in der Kälte. Das Lacton löst sich, und bald scheiden sich rhomboëderähnliche Krystalle ab. Schmelzpunkt gegen 189°.

β) **l-Manno-Zuckersäure**, $C_6H_{10}O_8$ (s. Handb. I, pag. 323).

Dilacton $C_6H_6O_6$.

Das Dilacton ist KILIANI's Meta-Zuckersäure-Lacton aus Arabinosecarbonsäure oder l-Mannonsäure. Schmp. (wasserfrei) gegen 180°. Analog dem d-Dilacton. Dreht links, $(\alpha)_D$ = ca. — 201° (1181).

Mit Essigsäure-Anhydrid und einem Tropfen concentrirter Schwefelsäure giebt es nach KILIANI (1180) das

l-Manno-Zuckersäure-Dilacton-Diacetat, $C_6H_4O_4(C_2H_3O_2)_2$. Bei 155° schmelzende, prismatische Krystalle.

γ) **i-Manno-Zuckersäure**, $C_6H_{10}O_8$.

Entsteht nach FISCHER und SMITH (1181) beim Mischen von d- und l-Dilacton und durch Oxydation von i-Mannonsäure-Lacton mit Salpetersäure.

Dilacton, $C_6H_6O_6$. Schöne, lange Prismen. In warmem Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich. Schmp. gegen 190°. Optisch inaktiv.

Salze und Derivate sind sehr ähnlich denen der Isomeren, sie werden ebenso hergestellt.

Mono-Phenylhydrazid, Schmp. 190 bis 195°.

Di-Phenylhydrazid, $C_6H_8O_6(N_2H_2C_6H_5)_2$. Schmp. 220 bis 225°.

Diamid, $C_6H_8O_6(NH_2)_2$, Schmp. 183 bis 185°.

3. Galactozuckersäuren, $C_6H_{10}O_8$.

Säuren, welche sich von den Galactosen ableiten und mit der Schleimsäure zusammenhängen.

α) **Schleimsäure**, $C_6H_{10}O_8$ (s. Handb. I, pag. 313).

Die Schleimsäure ist bekanntlich optisch inaktiv, und zwar nach VAN T'HOFF und nach E. FISCHER

(1184), weil ihr Bau völlig symmetrisch ist (s. Uebersicht der Configurationen pag. 19).

Schleimsäure wird durch Krystallisation mit Chinin, Cinchonin und Strychnin nicht in 2 optisch aktive Componenten zerlegt [RUHEMANN und DUFTON (1185)]. Die Schleimsäure selbst ist der Reduction mit Natriumamalgam nicht zugänglich, wohl aber ihre Lactonsäure (s. d.), welche durch Abdampfen der wässrigen Lösung erhalten wird; ebenfalls, obgleich weniger vortheilhaft, der Diäthylester der Schleimsäure (1186). 150 Grm. durch Auflösen in verdünntem Natron und Fällen mit Säure gereinigte Schleimsäure werden nach E. FISCHER und HERTZ (1184) in viel Wasser kochend gelöst und eingedampft. Von etwas wieder ausgeschiedener Schleimsäure wird abfiltrirt, und dann die Flüssigkeit mit Natriumamalgam erst in saurer, dann in schwach alkalischer Lösung reducirt. Zuerst scheint eine Aldehydsäure zu entstehen, nachher wird diese in inaktive Galactonsäure übergeführt, welche sich in d- und l-Galactonsäure spalten lässt (s. d.).

Ueber die Ausbeuten an Schleimsäure aus Milchzucker, sowie verschiedenen Sorten Gummi arabicum, hat MAUMENÉ (1187) schwerverständliche) Angaben gemacht, wonach aus Gummi arabicum bis 66·7 % Schleimsäure erhalten werden sollen.

Abgedampfter, dann bei 160° getrockneter Wein giebt nach MAUMENÉ (1187) erhebliche Mengen Schleimsäure.

Bei trockner Destillation der Schleimsäure konnten OLIVERI und PERATONER (1188), sowie ZENONI (1189) die nach früheren Angaben neben Brenzschleimsäure entstehende Isobrenzschleimsäure nicht erhalten, dagegen fand ZENONI etwas Dehydroschleimsäure (Furfurandicarbonsäure).

Schleimsäure geht durch Abdampfen mit Wasser in die sogen. Paraschleimsäure (Handb. I, pag. 320) über, welche von E. FISCHER (1191) als wasserärmere Schleimsäure-Lactonsäure erkannt ist; s. a. RUHEMANN und DUFTON (1185).

Durch Erhitzen mit Chinolin oder Pyridin geht Schleimsäure nach E. FISCHER (1192) in Alloschleimsäure (s. d.) über.

Schleimsäure liefert nach FISCHER und CROSSLEY (1193) beim Oxydiren mit übermangansaurem Kali und Kali bei 0° Traubensäure.

Mit einer sehr verdünnten, fast farblosen Eisenchlorid-Lösung giebt Schleimsäure nach BERG (1194) eine lebhafte Gelbfärbung.

Schleim-Lactonsäure, $C_6H_8O_7$.

Paraschleimsäure von MALAGUTI (Handb. I, pag. 320). E. FISCHER (1184), sowie RUHEMANN und DUFTON (1185) haben bewiesen, dass die sogen. Paraschleimsäure die einbasische Lactonsäure der Schleimsäure ist.

30 Grm. Schleimsäure werden mit 2 Litern Wasser zur Lösung gekocht, dann auf ca. 300 Cbcm. eingekocht. Ein Theil der Schleimsäure scheidet sich hierbei wieder ab. Das Filtrat wird im Vacuum zum Syrup verdampft, und dieser mit Aceton behandelt, die Acetonlösung lässt beim Verdunsten die Schleim-Lactonsäure zurück. Neues Auflösen im Aceton beseitigt etwas Schleimsäure.

Syrup, löslich in Aceton und in absolutem Alkohol; letztere Lösung esterificirt sich leicht.

Sättigt kalt 1 NaOH, in der Hitze 2 NaOH, indem Schleimsäure entsteht. Starke Säuren bewirken schneller Umwandlung in Schleimsäure.

Phenylhydrazid, $C_6H_9O_7 \cdot N_2H_2 \cdot C_6H_5$. Farblose, in heissem Wasser leicht lösliche Blättchen.

Schmp. 190 bis 195°. Von Natriumamalgam wird die Säure in i-Galactonsäure übergeführt.

Dehydroschleimsäure, $C_6H_4O_5$ (Handb. I, pag. 309, 314).

Furfurandicarbonsäure. SCHRÖTTER (1190) erhielt Dehydroschleimsäure aus Zuckersäure durch dreitägiges Kochen von saurem zuckersaurem Kali mit 30proc. Säure am Rückflusskühler im Bade von Eisenfeilspähnen. Das abgeschiedene Produkt wird mit so wenig wie möglich an verdünnter Natronlauge oder Sodalösung erwärmt und filtrirt; Salzsäure fällt die Säure aus.

Natriumamalgam liefert nur die bei 148 bis 149° schmelzende hydrogenisirte Säure, $C_6H_6O_5$.

Bariumsalz, $C_6H_2O_5 \cdot Ba + 3\frac{1}{2}H_2O$. SCHRÖTTER erhielt nur dies Salz.

Essigsäure-Anhydrid reagirt nicht.

Hydroxylamin bildet das

Hydroxylaminsalz, $C_6H_2O_5(NH_3O)_2 + 3H_2O$. Schön krystallisirt.

Producte, welche durch Wirkung von Phosphorchlorid und Phosphoroxychlorid auf Schleimsäure entstehen.

Nach RUHEMANN und DUFTON (1195) sind die zunächst entstehenden Produkte phosphorhaltig.

Bei gewöhnlicher Temperatur entsteht schön krystallisirte Phosphor-Dichlormuconsäure, $C_6H_4Cl_2O_4 \cdot 2H_3PO_4 \cdot 4H_2O$ oder $C_6H_{10}Cl_2P_2O_{12}$, in welcher die Phosphorsäure mit Magnesiamixtur nicht nachweisbar ist, und welche mit 2 und mit 4 Aeq. Base krystallinische Salze liefert. Bei 100° wird die Säure wasserfrei, und zeigt dann den Schmp. 185°.

Kaliumsalz, $C_6H_8Cl_2P_2O_{12} \cdot K_2$. Krystalle.

Bariumsalz, $C_6H_6Cl_2P_2O_{12} \cdot Ba_2 + H_2O$. Krystalle.

Ammoniumsalz, $C_6H_4Cl_2P_2O_{12} \cdot (NH_4)_6 + 5H_2O$, Krystalle.

Anilinsalz, $C_6H_{10}Cl_2P_2O_{12} \cdot (C_6H_7N)_2$, Prismen.

Bei 100° entsteht das

Phosphor-Dichlormuconsäure-Chlorid. Krystallinisch. Ammoniak zersetzt es und bildet α- und β-Dichlormuconsäure-Amid.

Bei 120° entsteht aus Schleimsäure mit Phosphorchlorid das

Dichlormuconsäure-Chlorid, ebenso aus dem Phosphordichlormuconsäure-Chlorid.

Muconsäure, $C_6H_6O_4$.

Mucolactonsäure. Die bisher als Muconsäure beschriebene Säure dieser Zusammensetzung (Handb. I, pag. 317) ist nach VON BAEYER und RUPE (1196) eine einbasische Lactonsäure der Oxyhydromuconsäure, $C_6H_8O_5$, und sie wird deshalb am besten Mucolactonsäure genannt.

Brommucolactonsäure, $C_6H_5BrO_4$. Aus Dibromhydromuconsäureester mit alkoholischem Kali zu erhalten [RUHEMANN und DUFTON (1197)]. Schmp. 254°.

Muconsäure, $C_6H_6O_4$. Die eigentliche zweibasische Muconsäure, $COOH \cdot CH = CH - CH = CH \cdot COOH$, entsteht nach VON BAEYER und RUPE, sowie nach RUHEMANN und BLACKMAN (1198) aus Dibromadipinsäure mit alkoholischem Kali bei kurzem Erwärmen im Wasserbade, Erkaltenlassen, Auswaschen des Niederschlages mit absolutem Alkohol, Zersetzen mit verdünnter Schwefelsäure. Auch concentrirte wässrige Kalilauge ist brauchbar.

Kleine Nadeln, welche bei 260° noch nicht schmelzen und sich in 5000 Thln. kalten Wassers, leichter in Alkohol und Essigsäure lösen.

Mit Natriumamalgam in der Kälte liefert sie labile Δβγ-Hydromuconsäure, $C_6H_8O_4$ (s. u.).

Zweibasische Säure. Kaliumsalz, $C_6H_4O_4 \cdot K_2$. Tafeln (RUHEMANN und BLACKMAN).

Bariumsalz, $C_6H_4O_4 \cdot Ba$. In Wasser leicht löslich. Alkohol fällt es.

Bleisalz, $C_6H_4O_4 \cdot Pb$. Unlöslich in Wasser.

Silbersalz, $C_6H_4O_4 \cdot Ag_2$.

Kupfer-, Nickel- und andere Salze sind ebenfalls erhalten worden.

Methylester, $C_6H_4O_4 \cdot (CH_3)_2$. Feine, lange Nadeln Schmp. 154°.

Aethylester, $C_6H_4O_4(C_2H_5)_2$. Schmp. 63 bis 64°. Der Aethylester addirt nach RUHEMANN und DUFTON (1195) in Chloroformlösung 2 At. Brom zu Dibromhydromuconsäureester, und im Sonnenlicht noch 2 At. Brom zu Tetrabromadipinsäureester.

Diamid. Aus dem Ester nach RUHEMANN und BLACKMAN mit Ammoniak zu erhalten.

α-Dichlormuconsäure, $C_6H_4Cl_2O_4$ (Handb. I, pag. 315). Die schon früher bekannte Säure.

Dimethylester wird nach v. BAEYER und RUPE aus dem Chlorid mit Methylalkohol gebildet. Blättchen. Schmp. 156°.

β-Dichlormuconsäure, $C_6H_4Cl_2O_4$. Aus der Mutterlauge der gewöhnlichen Dichlormuconsäure erhielten RUHEMANN und ELLIOT (1199) durch Ausschütteln mit Aether diese sehr leicht in Wasser und Aether, wenig in Salzsäure lösliche isomere Säure. Krystalle. Schmp. 189°.

Mit Natriumamalgam liefert sie die bei 195° schmelzende, früher bekannte Hydromuconsäure $C_6H_8O_4$.

Aethyl-Dichlormuconsäure. Schmp. 109°.

Diäthyl-Muconsäureester. Siedep. 195°.

β-Dichlormuconaminsäure, $C_6H_3Cl_2O_3 \cdot NH_2$, Nadeln, zersetzen sich bei 200° und

β-Dichlormuconamid, $C_6H_2Cl_2O_2(NH_2)_2$. Schmp. 232°. Leicht löslich in Wasser. Diese Verbindungen entstehen aus den Aethylderivaten mit Ammoniak.

Hydromuconsäure, $C_6H_8O_4$. Durch Hydrogenisation der Dichlormuconsäure erhält man die gewöhnliche Hydromuconsäure von 195° Schmp., diese geht durch

Kochen mit Natron in eine isomere Säure über, welche leichter löslich ist und bei 168° schmilzt.

Die Säure von 195° Schmp. ist nach v. BAEYER und RUPE (1196) die labile Form, $COOH \cdot CH_2 \cdot CH = CH - CH_2 \cdot COOH$ oder $\Delta\beta\gamma$-Säure, die bei 168° schmelzende ist die stabile Form, $COOH \cdot CH = CH - CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ oder $\Delta\alpha\beta$-Säure.

$\Delta\beta\gamma$-Hydromuconsäure, $C_6H_8O_4$, lange Prismen. Schmp. 195°, löst sich in 170 Thln. Wasser von 15°.

Sie liefert beim Oxydiren mit Kaliumpermanganat Malonsäure.

Mit Brom liefert sie Dibromadipinsäure.

$\Delta\alpha\beta$-Hydromuconsäure, $C_6H_8O_4$. Kleine, warzige Krystalle oder Rosetten. Schmp. 168 bis 169°. Sie löst sich in 110 Thln. Wasser und ist in Aether sehr schwer löslich. Sie liefert beim Oxydiren mit Kaliumpermanganat Bernsteinsäure.

Der Methylester ist ein krystallisirendes Oel. Ueber elektrische Leitfähigkeit der Säure s. (1196).

Bromhydromuconsäure, $C_6H_7BrO_4$. Eine mit der früher bekannten Bromhydromuconsäure isomere Säure erhielten v. BAEYER und RUPE (1196) aus $\Delta\alpha\beta$-Hydromuconsäure mit Brom.

Dibromhydromuconsäureester, $C_6H_6Br_2O_4(C_2H_5)_2$. Aus Muconsäureester mit Brom [RUHEMANN und DUFTON (1197). Schmp. 84°.

Alkoholisches Kali wandelt ihn in Brommucolactonsäure um.

Chlorhydromuconsäure, $C_6H_7ClO_4$, erhielt RUHEMANN (1199) aus Hydromuconsäure in wässriger Lösung mit Chlor. Schmp. 119°.

Die Chlorhydromuconsäure geht beim Kochen mit Wasser in Mucolactonsäure, $C_6H_6O_4$, über.

Der Aethylester, $C_6H_6ClO_4 \cdot C_2H_5$, verliert beim Destilliren Salzsäure und geht in den Mucolactonsäure-Aethylester, $C_6H_5O_4 \cdot C_6H_5$, über.

Dibromadipinsäure, $C_6H_8Br_2O_4$ (Handb. I, pag. 316). Entsteht durch Addition von Brom zu Δβγ-Hydromuconsäure in eisessigsaurer Lösung. LIMPRICHT und MARQUARDT (1201) hatten 175° und ein anderes Mal 190° Schmp. gefunden, v. BAEYER und RUPE (1196) fanden 183 bis 185° Schmp., und auch die nach ADOR in wässriger Lösung erhaltene besitzt den Schmp. 190°.

Methylester, $C_6H_6Br_2O_4(CH_3)_2$, aus Hydromuconsäure-Methylester mit Brom. Schöne Nadeln. Schmp. 78°.

Aethylester, $C_6H_6Br_2O_4(C_2H_5)_2$ (1198). Schmp. 64°. Siedep. 212°. Giebt mit Ammoniak Muconamid.

Δαβ-Dibromadipinsäure-Methylester, $C_6H_6Br_2O_4(CH_3)_2$, entsteht aus Δαβ-Hydromuconsäure-Methylester mit Brom. Nadeln. Schmp. 84 bis 85°.

Tetrabromadipinsäure, $C_6H_6Br_4O_4$. Aus Muconsäure und Brom erhalten, bildet sie nach v. BAEYER und RUPE (1196) Blättchen [s. a. RUHEMANN und DUFTON (1197)], welche nicht schmelzen, aber bei 230 bis 250° verkohlen. Sehr schwer in Wasser, leicht in heissem Alkohol, Eisessig, Aether löslich.

Methylester, $C_6H_4Br_4O_4\cdot(CH_3)_2$. Aus der Säure, Phosphorchlorid und Methylalkohol. Langsam zu Nadeln erstarrendes Oel.

Verbindungen der Schleimsäure.

Chininsalz, $C_6H_{10}O_8\cdot(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2$. Nadeln.

Cinchoninsalz, $C_6H_{10}O_8(C_{19}H_{22}N_2O)_2$. Nadeln (1197).

Strychninsalz, $C_6H_{10}O_8(C_{21}H_{22}N_2O_2)_2$, lange Nadeln.

Schleimsäure-Tetracetat, $C_6H_6O_4(C_2H_3O_2)_4$, entsteht aus Schleimsäure mit Acetanhydrid und Chlorzink [MAQUENNE (1200)] oder Schwefelsäure [SKRAUP (1202)].

Es wird mit Wasser gefällt und aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Verwitternde Nadeln, welche $2H_2O$ enthalten und bei 100° das Anhydrid liefern. Schmp. 243° (1202), 266° (1200). Reagirt sauer, bildet aber keine Salze.

Schleimsäure-Di-Aethylester-Tetracetat, $C_6H_4O_4(C_2H_5)_2(C_2H_3O_2)_4$. Diese unter dem obigen Namen früher (Handb. I, pag. 320) mit dem Schmp. 177° beschriebene Substanz ist nach FORTNER und SKRAUP (1203) ein Gemenge zweier Ver-

bindungen, nämlich des wirklichen obigen Tetracetats [SKRAUP (1202)], welches bei kurzem Erhitzen des Schleimsäureäthylesters mit Acetylchlorid oder mit Acetanhydrid und Natriumacetat entsteht und bei 189° schmilzt, und des

Schleim - Lactonsäure - Monoäthylester - Triacetats (β-Acetat), $C_6H_4O_4 \cdot C_2H_5(C_2H_3O_2)_3$, welches bei längerem Erhitzen unter Druck bei 100° entsteht und bei 122° schmilzt.

Beide Acetate liefern nur beim Verseifen mit verdünnten Säuren wieder viel Schleimsäure, beim Verseifen mit Alkalien entsteht neben wenig Schleimsäure eine isomere, amorphe, optisch inaktive Säure, welche auch amorphe Salze, z. B. mit Kupfer, liefert.

Das sog. β-Acetat giebt mit Benzylamin das

Aethyl-Schleimsäure-Triacetat-Benzylamid, $C_6H_4O_3 \cdot C_2H_5(C_2H_3O_2)_3N \cdot C_7H_7$, vom Schmp. 182 bis 184°. [(1203). Vergl. auch (1202)].

Mit Propionylchlorid giebt Schleimsäure bei zweistündigem Erhitzen im Wasserbade bei 100° nach FORTNER und SKRAUP (1203)

Schleimsäure-Diäthylester-Tetrapropionat, $C_6H_4O_4(C_2H_5)_2(C_3H_5O_2)_4$. Krystalle. Schmp. 118 bis 120°. Erhitzt man länger im Wasserbade im zugeschmolzenen Rohr, so entsteht neben dem obigen Körper auch

Schleim-Lactonsäure-Monoäthylester-Tripropionat, $C_6H_4O_4 \cdot C_2H_5(C_3H_5O_2)_3$. Schmp. 59°.

Schleimsäurediäthylesterdibenzoat [SKRAUP (1203)], $C_6H_6O_6(C_2H_5)_2(C_7H_5O_2)_2$. Schmp. 174°. Schwer löslich in Alkohol, und

Schleimsäurediäthylestertetrabenzoat, $C_6H_4O_4(C_2H_5)^2(C_7H_5O_2)_4$. Leicht löslich in Alkohol. Schmp. 124°. Entstehen beide aus Schleimsäureester mit Benzoylchlorid.

Schleimsäurediphenylhydrazid, $C_6H_8O_6 \cdot (N_2H_2 \cdot C_6H_5)_2$. Weisse Blättchen. Schmp. nahe 240° [BÜLOW (1204), MAQUENNE (1200)].

Schleimsäure-Lactonsäure, $C_6H_8O_7$ **(Paraschleimsäure).** Diese Lactonsäure entsteht nach FISCHER (1191) beim Einkochen wässriger Lösungen von Schleimsäure und ist die sogen. Paraschleimsäure von MALAGUTI (Handb. I, pag. 320). Man erhält neben unveränderter Schleimsäure einen Syrup, welcher sich in Aceton löst, und in

der Kälte 1NaOH, in der Wärme unter Regenerirung von Schleimsäure 2NaOH sättigt. Sie geht beim Kochen mit Wasser, sowie besonders mit Säuren und Alkalien wieder in Schleimsäure über.

Mit Natriumamalgam in saurer Lösung liefert sie nach E. FISCHER und HERTZ (1184) inaktive Galactonsäure.

β) **Alloschleimsäure**, $C_6H_{10}O_8$.

Isomer mit Schleimsäure, Zuckersäure, Taloschleimsäure etc. Sie entsteht beim Erhitzen von Schleimsäure mit Pyridin und Wasser, durch theilweise Umlagerung der Schleimsäure.

E. FISCHER (1192) erhitzt 100 Grm. Schleimsäure, 200 Grm. Pyridin, 1 Liter Wasser 3 Stunden auf 140°, filtrirt, kocht mit Baryt das Pyridin fort, entfernt den Baryt mit Schwefelsäure, dampft ein, lässt Schleimsäure sich abscheiden, fällt die Alloschleimsäure mit Bleiacetat, zieht aus den durch Schwefelwasserstoff und Concentriren der Flüssigkeit gewonnenen Säuren die Alloschleimsäure mit heissem Wasser aus und lässt krystallisiren.

Mikroskopische Nadeln. Schmp. 166 bis 171°. In 10 bis 12 Thln. kochenden Wassers löslich, krystallisirt langsam wieder. Beim Abdampfen der Lösung geht sie in ein Lacton über. In Alkohol ist sie sehr schwer löslich. Sie ist optisch inaktiv. Mit Chlor- und Bromwasserstoff bildet sie Dehydroschleimsäure. Beim Erhitzen mit Pyridin und Wasser geht sie theilweise wieder in Schleimsäure über.

Calciumsalz, $C_6H_8O_8 \cdot Ca + 1\frac{1}{2}H_2O$ (bei 100°), $C_6H_8O_8 \cdot Ca + H_2O$ (bei 130°). Durch Kochen mit Wasser und Calciumcarbonat zu erhalten. Krystallinisches Pulver.

Die Kalium-, Natrium-, Ammonium-, Magnesiumsalze sind löslicher als die Schleimsäuresalze.

Barium- und Cadmiumsalze sind schwer löslich, krystallinisch.

Diphenylhydrazid, $C_6H_8O_6(N_2H_2 \cdot C_6H_5)_2$. Entsteht beim Erhitzen von 1 Thl. Alloschleimsäure, 1 Thl. Phenylhydrazin, 12 Thln. Wasser auf 100°. Feinblättrige, schwerlösliche Krystallmasse. Schmp. gegen 213°. Zuerst scheint sich das Monophenylhydrazid zu bilden.

Die Configuration der Alloschleimsäure ist bis jetzt unbekannt; da sie optisch inaktiv und nicht mit Taloschleimsäure identisch ist, könnte sie die Formel 15. 16 auf pag. 20 besitzen.

γ) Taloschleimsäure, $C_6H_{10}O_8$.

αγ) d-Taloschleimsäure, $C_6H_{10}O_8$.

Diese Isomere der Schleimsäure entsteht nach E. Fischer (1207) durch Oxydation von Talonsäuresyrup mit der 5 fachen Menge Salpetersäure von 1·15 spec. Gew. und Umwandlung in das Calciumsalz. Krystallisirt aus dem reinen Syrup und wird durch Auslaugen mit Aceton und Umkrystallisiren aus Aceton gereinigt. In kaltem Wasser leicht löslich, auch in warmem absolutem Alkohol. Schmp. gegen 158°. Dreht rechts. $(\alpha)_D = +29·4°$. Beim Kochen der Lösung tritt Lactonbildung ein. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure und Bromwasserstoff auf 150° liefert sie Dehydroschleimsäure. Beim Erhitzen mit Pyridin und Wasser auf 150° geht sie theilweise in Schleimsäure über.

Calciumsalz, $C_6H_8O_8 \cdot Ca$. Farbloses, krystallinisches Pulver, in Wasser schwer löslich, schmilzt unter heissem Wasser. In Salzsäure gelöst, dreht es stark rechts, was sich beim Kochen und Stehen vermindert.

Das saure Kaliumsalz ist in Wasser sehr löslich. Bleiacetat, Barytwasser, Silbernitrat, Cadmiumsulfat geben Niederschläge.

Phenylhydrazid, fast farblose Blättchen, Schmp. 185 bis 190°, leichter löslich als das Doppelhydrazid der Schleimsäure.

γβ) l-Taloschleimsäure.

Entsteht aus β-Rhamnohexonsäure mit Salpetersäure von 1·2 spec. Gew. und wird als Calciumsalz

isolirt. Sehr ähnlich der d-Säure. Dreht links. $(\alpha)_D =$ — 33·9°.

Beim Erhitzen mit Pyridin geht sie in Schleimsäure über.

Calciumsalz, $C_6H_8O_8Ca$. In kaltem Wasser schwer lösliche Krystalle. Beim Lösen mit Salzsäure in Wasser giebt es eine stark linksdrehende Flüssigkeit, deren Linksdrehung sich bald sehr verändert.

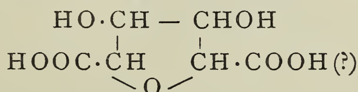
Phenylhydrazid. Sehr ähnlich der d-Verbindung. In heissem Wasser löslich. Schmp. gegen 185°.

δ) **Isozuckersäure,** $C_6H_8O_7$ (Handb. I, pag. 321).

Norisozuckersäure, $C_6H_{10}O_8$.

Nach neueren Untersuchungen von TIEMANN (1205) sind die früher als Isozuckersäure beschriebenen Krystalle nicht $C_6H_{10}O_8$, sondern $C_6H_8O_7$, und die Säure $C_6H_{10}O_8$, welche nur in Salzen vorkommt, wird von TIEMANN Norisozuckersäure genannt.

Die krystallisirte Isozuckersäure, $C_6H_8O_7$, ist zweibasisch und folglich nicht (wie z. B. die krystallisirte Zuckerlactonsäure) eine Lactonsäure. TIEMANN schreibt ihr eine Formel mit innerer Anhydrisirung zu, welche sie der Furfurangruppe nahe bringt



Zur Darstellung erwärmt man Glycosaminchlorhydrat oder auch mit Salzsäure extrahirte Hummerschalen (Chitin) mit etwas mehr Salpetersäure, als früher angegeben war, und benutzt zur Herstellung des Kalksalzes Kalkhydrat.

Das schwierig rein zu gewinnende Kalksalz (s. u.) liefert mit Oxalsäure zersetzt, die krystallisirte Isozuckersäure, $C_6H_8O_7$, von den früher beschriebenen Eigenschaften.

Die Derivate dieser Isozuckersäure halten 1 Mol. H_2O weniger als diejenigen der Norisozuckersäure,

beide Arten von Derivaten gehen jedoch, wie es scheint, leicht in einander über. Von der Säure $C_6H_8O_7$ leiten sich die früher beschriebenen anhydrischen Amide und Anilide ab. Mit Basen liefert sie meistens die gewöhnlichen Salze, $C_6H_8O_8 \cdot R_2$, welche nach TIEMANN der »Norisozuckersäure«, $C_6H_{10}O_8$, angehören.

Isozuckersäure, $C_6H_8O_7$. Die Säure dreht rechts, $(\alpha)_D = + 46{\cdot}12°$ [WEGSCHEIDER (1206)]. Anfänglich ist $(\alpha)_D = + 41°$, nach längerer Zeit oder dem Aufkochen $= + 51°$.

Die Salze gehören meist der Norisozuckersäure, $C_6H_{10}O_8$, an.

Kaliumsalze: $C_6H_9O_8K + \frac{1}{2}H_2O$ (bei 100°), krystallisirt. $C_6H_8O_8 \cdot K_2$. Zerfliessliche Masse, bei 100° wird es $C_6H_6O_7 \cdot K_2$.

Ammoniumsalz wird bei 100° zu $C_6H_6O_7(NH_4)_2$.

Calciumsalz, $C_6H_8O_8 \cdot Ca + H_2O$, wird bei 170° zu $C_6H_6O_7 \cdot Ca$.

Strontiumsalz, $C_6H_8O_8Sr + H_2O$. Rhomboëder. Wird bei 110° zu $C_6H_6O_7 \cdot Sr$.

Bariumsalz, $C_6H_8O_8 \cdot Ba + H_2O$. Nadeln. Wird bei 120 bis 130° zu $C_6H_6O_7 \cdot Ba$.

Kupfersalz, $C_6H_8O_8 \cdot Cu + 3H_2O$, lange, mattblaue Nadeln. Wird bei 110° zu blauem $C_6H_6O_7 \cdot Cu$.

Bleisalz, $C_6H_6O_7 \cdot Pb$, fällt in Krystallen aus heisser Isozuckersäurelösung mit Bleiacetat aus.

Silbersalz, $C_6H_8O_8 \cdot Ag_2$. Krystallinischer Niederschlag.

Zinksalz, $C_6H_8O_8 \cdot Zn + 3H_2O$, lange Nadeln. Wird bei 110 bis 120° zu $C_6H_6O_7 \cdot Zn$.

Magnesiumsalz, $C_6H_8O_8 \cdot Mg + 2H_2O$. Weisse Nadeln. Wird bei 115° zu $C_6H_6O_7 \cdot Mg$.

Dimethylester, $C_6H_8O_8 \cdot (CH_3)_2$. Bei 51° schmelzende Nadeln.

Diäthylester, $C_6H_8O_8 \cdot (C_2H_5)_2$. Die bei 73° schmelzenden Nadeln gehen im Vacuum sehr bald in den bei 101° schmelzenden Ester, $C_6H_6O_7 \cdot (C_2H_5)_2$, über.

Diäthylestertetracetat, $C_6H_4O_4{(C_2H_5)_2 \atop (C_2H_3O_2)_4}$. Die bei 47° schmelzenden Nadeln gehen beim Umkrystallisiren in das Diäthylesterdiacetat, $C_6H_4O_5{(C_2H_5)_2 \atop (C_2H_3O_2)_2}$ über, welches der

Isozuckersäure, $C_6H_8O_7$, angehört und bei 49° schmelzende Nadeln bildet.

Norisozuckersäurediacetat, $C_6H_8O_6(C_2H_3O_2)_2$. Entsteht aus krystallisirter Isozuckersäure mit Acetylchlorid. Bei 174° schmelzende Nadeln, welche bei 100° 1 Mol. H_2O verlieren.

Pentaoxypimelinsäuren, $C_7H_{12}O_9$.

COOH·CHOH·CHOH·CHOH·CHOH·CHOH·COOH.

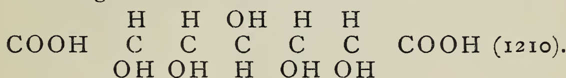
Sie entstehen beim Oxydiren der Glycoheptonsäuren.

α) Glucopentaoxypimelinsäure, $C_7H_{12}O_9$.

αα) α-Glucopentaoxypimelinsäure, $C_7H_{12}O_9$.

Aus α-Glucoheptonsäure (Dextrose-Carbonsäure) mit gleichen Theilen Salpetersäure von 1·2 spec. Gew. bei 40°. Man stellt zuerst mit Calciumcarbonat das Calciumsalz her und zersetzt dies mit Oxalsäure. Aus den eingedampften Lösungen krystallisirt die Lactonsäure, $C_7H_{10}O_8$ [KILIANI (1209), E. FISCHER (1210)]. Prismen, Schmelzp. 143°. Optisch inactiv (1210).

Configuration der zweibasischen Säure:



Bariumsalz, $C_7H_{10}O_9Ba + 3H_2O$. Krystallinische Krusten. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Calciumsalz, $C_7H_{10}O_9Ca + 4H_2O$, ähnlich dem Bariumsalz. Beide Salze sind auch durch Fällung mit Chlorcalcium zu gewinnen.

Ammoniumsalz ist sehr löslich.

Saures Kaliumsalz. Wärzchen.

Silber-, Blei-, Cadmiumsalz sind Niederschläge.

Di-Phenylhydrazid, $C_7H_{10}O_7(N_2H_2C_6H_5)_2$ (1210) fällt aus der Lactonsäure beim Erhitzen mit Phenylhydrazin im Wasserbade bald in Blättchen aus. Schmp. gegen 200°.

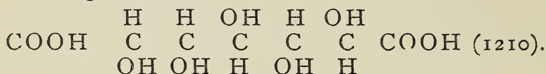
αβ) β-Glucopentaoxypimelinsäure, $C_7H_{12}O_9$.

Sie entsteht nach FISCHER (1210), aus β-Glucoheptonsäure-Lacton mit Salpetersäure. Sie ist mit der

aus α-Glucoheptonsäure (Dextrose-Carbonsäure s. o.) erhaltenen isomer. Man erwärmt 10 Grm. Lacton mit 10 Thln. Salpetersäure von 1·2 spec. Gew. auf 40° und stellt zuerst mit Calciumcarbonat das Calciumsalz her.

Lactonsäure, $C_7H_{10}O_8$, Blättchen, Nadeln, Prismen. Schmp. gegen 177°. Dreht rechts, $(\alpha)_D = + 68\cdot5°$.

Configuration:



Calciumsalz. Farblose, sehr kleine, körnige Krystalle.

β) Mannopentaoxypimelinsäure, $C_7H_{12}O_9$.

Sie entsteht nach FISCHER und HARTMANN (1212) aus d-Mannoheptonsäure mit Salpetersäure. Syrup. Sie krystallisirte bisher nicht.

Calciumsalz, $C_7H_{10}O_9 \cdot Ca + 4H_2O$. Krystallinisch, auch in heissem Wasser schwer löslich. Dreht mit Salzsäure gelöst links.

Diäthylester, $C_7H_{10}O_9 \cdot (C_2H_5)_2$. Entsteht leicht beim Abdampfen mit Alkohol. Nadeln. Schmp. 166°. Leicht in Wasser, schwer in Alkohol und Aether löslich.

Diphenylhydrazid, $C_7H_{10}O_7(N_2H_2 \cdot C_6H_5)_2$, Blättchen. Schmp. 225°.

γ) Galapentaoxypimelinsäure, $C_7H_{12}O_9$.
Carboxygalactonsäure.

Sie wurde von KILIANI (1211) aus Galaheptonsäure mit Salpetersäure gewonnen und mittelst des Cadmiumsalzes isolirt. Sie bildet mikroskopische Krystalle, Schmp. 171°. Nicht sehr leicht löslich; reducirt nicht FEHLING'sche Lösung.

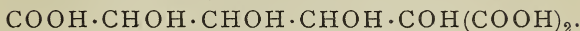
Saures Kaliumsalz, $C_7H_{11}O_9 \cdot K$. Nadeln.

Bariumsalz, $C_7H_{10}O_9Ba + 3H_2O$.

Cadmiumsalz, $C_7H_{10}O_9Cd + 2H_2O$. Beide Salze entstehen auf Zusatz der betr. Chloride zu dem neutralisirten Kaliumsalz. Krystallisirt. Die neutralen Kalium- und Natriumsalze sind amorph erhalten.

Tetraoxy-n-butantricarbonsäure, $C_7H_{10}O_{10}$.

Tetraoxyadipincarbonsäure.



$COOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot COH(COOH)_2$.

Von DÜLL (1208) aus Lävuloseheptonsäure durch Oxydation mit 2 Thln. Salpetersäure von 1·2 spec. Gew. bei 40° gewonnene dreibasische Säure.

Man dampft bei 60 bis 70° ab, entfernt durch Aether die gebildete Oxalsäure und fällt aus der neutralisirten Masse mit Chlorcalcium das Calciumsalz der obigen Säure. Mit Schwefelsäure und Alkohol scheidet man die Säure, $C_7H_{10}O_{10}$, ab.

Farblose Tafeln. Schmp. 146 bis 147°. Zuweilen entstehen lange Nadeln, welche vielleicht ein Lacton sind.

Di-Kaliumsalz, $2C_7H_8O_{10}K_2 + 3H_2O$. Aus zu $\frac{2}{3}$ mit Kali gesättigter Säure. Hübsche Prismen. Leicht löslich.

Calciumsalz, $(C_7H_7O_{10})_2Ca_3 + 6H_2O$. Prismen. Ziemlich schwer löslich.

Monokaliumsalz, Cadmium-, Zink-, Strontiumsalz sind ebenfalls dargestellt.

Phenylhydrazid. Feine, lange Nädelchen. Verkohlt bei 200°; es scheinen 2 Mol. Phenylhydrazin mit 1 Mol. der Säure zu reagiren.

Anhang zu den Säuren.

Cannasäure, $C_{14}H_{16}O_{13} + H_2O$.

In der Melasse des Zuckerrohrs fand WINTER (1213) eine von ihm »Cannasäure« genannte Säure, welche nach PRINSEN-GEERLIGS (1214) mit REICHARDT's »Saccharumsäure« identisch ist (s. Handb. I, pag. 48). Undeutlich (1214) krystallinische, gefärbte Blätter. Schmp. 157°. In Wasser, Alkohol und Aether, nicht in Chloroform löslich. Die Lösung dunkelt beim Stehen nach, reducirt nicht, ist optisch inaktiv.

Alle Salze sind in Alkohol unlöslich, in Wasser sind die Eisen-, Aluminium-, Blei-, Bariumsalze unlöslich, die übrigen löslich.

Natriumsalz, $C_{14}H_{10}O_{13} \cdot Na_6$.

Calciumsalz, $C_{14}H_{10}O_{13}Ca_3$, Flocken.

Bariumsalz, $C_{14}H_{10}O_{13}Ba_3$, Flocken.

Kupfersalze, $C_{14}H_{10}O_{13}Cu_3 + 8H_2O$, grosse Platten. $C_{14}H_{12}O_{13}Cu_2$, lange Nadeln.

Anhang zu den Kohlenhydraten.

Süssstoffe der aromatischen Reihe (s. Pseudo-Saccharin, Handb. I, pag. 289).

Als Stoff zum Versüssen wird Methyl-Saccharin oder Methyl-Benzoësäure-Sulfinid empfohlen [s. KRONBERG (1215)], es ist kein Kohlenhydrat, vielmehr wie das sogen. Saccharin ein Körper der aromatischen Reihe, welcher aus Paratoluidinsulfonsäure durch Diazotiren, Einführen von Cyan, welches in die Carboxylgruppe umgewandelt wird, Hinzubringen von Ammoniak etc. hergestellt wird.

Ein anderer, als Süssstoff empfohlener Körper, das Dulcin oder Sucrol, gehört ebensowenig den Kohlenhydraten an, es ist p-Phenetol-Carbamid (1216).

Saccharin-Natrium, welches in Wasser leicht löslich ist und 500 Mal süsser als Zucker sein soll, wird unter dem Namen Crystallose verkauft

---

Nachträge.

Zu pag. 40. LIEBEN (Monatsh. f. Chem. 16, pag. 210) hat durch Einwirkung verschiedener Reductionsmittel, und besonders von Metall-Amalgamen (nicht von Magnesium-Amalgam) auf Bicarbonate stets Ameisensäure, aber nie Formaldehyd erhalten. Das Licht spielt hierbei keine Rolle.

Zu pag. 67 und 75. WELBEL und ZEISIG (Wien. Acad. Ber. 104 2, pag. 336) haben die beim Zusammenbringen von Phloroglucin, Furfurol und 12proc. Salzsäure stattfindenden Reactionen und die Mengen der entstehenden Produkte genau studirt.

Die dunkel gefärbten Produkte sind chlorhaltig. Man muss dafür sorgen, dass das Phloroglucin frei von Diresorcin ist.

Zu pag. 81. Ueber die birotirende Modifikation der d-Glucose, die sofort constant drehende und eine neue halbdrehende Modifikation, welche sämmtlich in Krystallen erhalten worden sind, hat TANRET (Compt. rend. 120, pag. 1060) Mittheilungen gebracht, auf welche hier verwiesen werden muss.

Zu pag. 84. E. FISCHER (166a, 338a) wendet neuerdings zur Herstellung der Glucoside von Glucose, Arabinose u. s. w. mit Alkohol, Aceton etc. nicht Sättigung mit Salzsäuregas, sondern nur längeres Erhitzen mit sehr wenig Salzsäure an, welche ebenso günstig wie das Uebermaass an Salzsäure und viel weniger zerstörend auf die Zuckerarten wirkt.

E. FISCHER (338a) erhielt das α-Methyl-l-Glucosid neuerdings krystallisirt. Es gleicht völlig dem α-Methyl-d-Glucosid, nur dreht es links; $(\alpha)_D = -156{\cdot}9°$.

Das α-Methyl-i-Glucosid entsteht (338a) beim Mischen von

α-Methyl-d-Glucosid und α-Methy-l-Glucosid. — Krystalle von 163 bis 166 Schmp. Inaktiv.

Zu pag. 98. STONE (Amer. chem. Journ. 17, Nr. 3, Sep.-Abdr. s. a. Chemiker-Zeit. 1895, Rep., pag. 111) fand, dass durch Einleiten von Ammoniak in Alkohol, in welchem Glucose suspendirt ist, die Lösung der Glucose bewirkt wird. Nach 14 Tagen scheiden sich Krystalle von Glucose-Ammoniak, $C_6H_{12}O_6$, NH_3, ab. Schmp. 122 bis 123°. Die Lösung in Wasser dreht rechts; $(\alpha)_D = +22$ bis $22{\cdot}7°$. Birotation wurde nicht beobachtet.

Glucose-Ammoniak reducirt weniger Kupferoxydul aus FEHLING'scher Lösung, als Glucose und reagirt auch schwieriger auf Phenylhydrazin. Schwefel-

wasserstoff fällt ein Schwefelderivat aus der Lösung des Glucose-Ammoniak.

Zu pag. 147. Nach E. FISCHER existiren 2 Rhamnohexosen, $C_7H_{14}O_6$, welche aus der α- und der β-Rhamnohexonsäure durch Reduction mit Natriumamalgam in saurer Lösung erhalten werden (1126, 1127, 1128, 1129).

Die pag. 147 beschriebene ist die α-Rhamnohexose; die β-Rhamnohexose wird sich von dieser durch entgegengesetzte Configurations-Lagerung der H und OH, welche dem COH benachbart sind, unterscheiden.

Derselbe Unterschied wird zwischen den beiden Rhamnohexonsäuren bestehen.

Zu pag. 181. VAN HAMEL ROOS (Chemiker-Zeit. 1895, pag. 830) klärt die Auflösung von 5 Grm. condensirter Milch in 100 Cbcm. Wasser durch Zusatz von einer 1 proc. Zinksulfatlösung und bestimmt im Filtrat den Milchzucker durch Titriren, den Rohrzucker und Milchzucker durch Polarisiren.

Zu pag. 186. Nach genaueren Untersuchungen von STONE und LOTZ (Amer. chem. Journ. 17, Nr. 5, Sep.-Abdr.) ist der leicht aus dem Safte der *Agave americana* krystallisirende Zucker reiner Rohrzucker.

Die Agavose (pag. 186) wäre also als besonderer Zucker zu streichen.

Zu pag. 204. LINDSEY und HOLLAND (Centralbl. f. Agric. Chem. 1895, pag. 311) haben durch Furfurol-Destillation die Pentosane einer Reihe von Futtermitteln, sowie die Pentosane, welche in dem bei der Verfütterung resultirenden Kothe enthalten war, und somit die Verdaulichkeit der Pentosane bestimmt. Sie erhielten Zahlen, welche sich zwischen 55 und 89 % bewegten.

CROSS, BEVAN und BEADLE (Chem. News vom 11. Dec. 1894) schlagen für die »Furfurolgebende

Substanz« der Pflanzen die Namen Furfurose und Furfurosan vor, und verwerfen Pentose oder Pentosan, indem sie betonen, dass die Entstehung von Furfurol beim Destilliren von Pflanzenstoffen mit Salzsäure nicht nur durch Arabinose etc. und durch Glucuronsäure, sondern auch durch Oxycellulose oder gewisse Oxydationsprodukte der Kohlenhydrate veranlasst sein kann.

Stone erklärt sich gegen diese Ausdrücke, welche irreleitend seien.

Zu pag. 228. Nach Grüss (Chemiker-Zeit. 1895 Rep., pag. 71) löst sich das »Mannan« (Paramannan) der Dattelkerne beim Keimen sowie bei monatelanger Einwirkung von Diastase.

Zu pag. 231. Stone (Amer. chem. Journ. 17, Nr. 3, Sep.-Abdr. s. a. Chemiker-Zeit. 1895, Rep., pag. 111) hat aus dem Gummi von *Acacia decurrens* Galactoaraban hergestellt, welches bei der Hydrolyse Galactose und Arabinose liefert.

Zu pag. 252. Cross und Bevan bevorzugen für Cellulose Formeln, welche die Ketogruppe, CO, enthalten.

Zu pag. 261. Cross, Bevan und Beadle (Journ. chem. Soc. 1895, Sep.-Abdr.) erhielten Cellulose-Tetraacetat, $C_6H_6O(C_2H_3O_2)_4$, als sie Cellulose, welche aus dem Xanthat, d. h. der Verbindung mit Alkali und Schwefelkohlenstoff regenerirt war, erst mit Lösungen von Zinkacetat oder von Harnstoff eintrockneten und dann das Pulver mit Acetylchlorid zusammenbrachten, und zwar unterhalb 35°. Man verdünnt nachher mit Eisessig und giesst in Wasser.

Das gelatinös gefällte Cellulose-Tetraacetat wird mit Wasser gewaschen, dann getrocknet. Löst man dies Produkt in Chloroform und lässt es auf Glasplatten verdunsten, so erhält man hübsche, zusammenhängende Blätter.

Beim Digeriren des Tetraacetates mit Alkohol und Natron erhält man Cellulose zurück.

Bei zu starker Einwirkung des Acetylchlorides erhält man auch stärker acetylirte Produkte, diese geben mit Natron und Alkohol gelbgefärbte, FEHLING'sche Lösung reducirende Stoffe.

Zu pag. 284. Tri-Aceton-Mannit, $C_{15}H_{26}O_6$ (= $C_6H_{14}O_6 + 3C_3H_6O - 3H_2O$), entsteht nach E. FISCHER (Ber. 28, pag. 1167) aus Mannit und Aceton, welches 1 $\frac{0}{0}$ Chlorwasserstoff enthält, beim Schütteln. Man digerirt mit Bleicarbonat und verdampft das Filtrat. Prismen. Schmp. 68 bis 70°. In heissem Wasser schwer, in Alkohol, Aether etc. leicht löslich. Schmeckt bitter. Dreht rechts; $(\alpha)_D = +12{\cdot}5°$. Erwärmen mit $\frac{1}{2}$ proc. Salzsäure zerlegt zu den Bestandtheilen.

Zu pag. 324. Glucoronsäure sowie eine isomere Säure, sowie eine Säure, $C_5H_8O_7$, (vielleicht eine Trioxyglutarsäure) hat SCHMIEDEBERG (Ber. 25, Ref., pag. 472) aus dem Chondrosin durch Kochen mit Baryt erhalten. Das Chondrosin ist ein Spaltungsprodukt der Chondroïtin-Schwefelsäure, welche aus dem Knorpel der Nasenscheidewand des Schweines auf die a. a. O. angegebene Weise entsteht.

Literatur.

A. Allgemeines. 1) E. FISCHER, Ber. 23, pag. 2238. 2) GRIMAUX, Bull. Soc. chim., (2) 49, pag. 251. 3) KRUG u. ELROY, Chem. Centralbl. 1892, 2, pag. 157 u. 158. 3a) E. FISCHER, Ber. 27, pag. 3189. 4) DONATH, Chemiker-Ztg. 1893, pag. 1826. 5) Persönl. Beobachtung v. O. WITT, Göttingen 1894. 6) E. FISCHER, Ber. 23, pag. 371, 934; 27, pag. 1525 Anm. 7) VAN T'HOFF, Die Lagerung der Atome im Raum, 2. Aufl., Braunschw. 1894. 7a) LADENBURG, Ber 27, pag. 853; 28, pag. 163; Ann. Chem. 279, pag. 363; v. BAEYER, Ber. 27, pag. 3495. 8) PARCUS u. TOLLENS, Ann. Chem. 257, pag. 160. 9) SCHNELLE u. TOLLENS, Ann. Chem. 271, pag. 63. 10) JACOBI u. FISCHER, Ann. Chem. 272, pag. 175.

11) GÜNTHER u. TOLLENS, Ann. Chem. 271, pag. 90. 12) HAMMERSCHMIDT, Zeitschr. d. Ver. f. d. Rübenzucker-Industrie d. D. R. 50, pag. 939. 13) BÉCHAMP, Bull. Soc. chim. (3) 9, pag. 401 u. 511. 14) TOLLENS, Ber. 26, pag. 1799. 15) C. SCHULZE u. TOLLENS, Ann. Chem. 271, pag. 49. 16) RIMBACH. Ber. 27, pag. 2282. 17) O'SULLIVAN, Zeitschr. d. Ver. 1892, pag. 686; das. nach Journ. Chem. Soc. 1892, Mai, pag. 408. 18) GLADSTONE, Journ. Chem. Soc. 59, pag. 589. 19) LANDOLT, Ber. 27, pag. 2872. 19a) E. FISCHER, Ber. 27, pag. 2488 u. 3191. 20) HARTLY, Journ. Chem. Soc. 51, pag. 59. 20a) LESPIEAU, Bull. Soc. chim. (3) 13, pag. 105. 21) SKRAUP, Monatsh. f. Chem. 8, pag. 401. 22) SOROKIN, Journ. pr. Chem. (2) 37, pag. 313. 23) ERWIG u. KÖNIGS, Ber. 22, pag. 2207. 23, pag. 673. 24) RAYMAN, Ber. 21, pag. 2841. 25) KILIANI, Ber. 21. pag. 915 Anm. 26) VILLIERS u. FAYOLLE, Bull. Soc. chim. (3) 11, pag. 691. 27) MARCHLEWSKI, Ber. 26, pag. 2928. 28) MARCHLEWSKI. Journ. Chem. Soc. 63, pag. 1137. 29) DÖBNER, Ber. 27, pag. 352. 30) SCHUNCK u. MARCHLEWSKI, Ann. Chem. 278, pag. 353 Anm. 31) E. FISCHER, Ber. 24, pag. 1836, 2683 u. s. w.; 27, pag. 3189. 32) E. FISCHER, Ber. 24, pag. 2685; 27, pag. 384; Ann. Chem. 270, pag. 68. 33) GUYE, z. B. Archiv. d. sciences phys. natur. (3) 26, pag. 97 (Genf); Bull. Soc. chim. (3) 7, pag. 318. 34) P. FRANKLAND u. MAC GREGOR, Transact. Chem. Soc. 1893, pag. 511, 1410, 1418. 35) RAOULT, Ann. chim. phys. (5) 28, pag. 133; (6) 2, pag. 66, 93, 115; V. MEYER, Ber. 21, pag. 536; Verschiedene Arbeiten von BECKMANN im Journ. pr. Chem. 36) RAOULT, Ber. 25 Ref., pag. 265; s. a. DE COPPET, Ann. chim. phys. (7) 3, pag. 268. 37) RAOULT, Ann. chim. phys. (5) 28, pag. 133. 38) TOLLENS u. F. MAYER, Ber. 21, pag. 1566. 39) BROWN u. MORRIS, Journ. Chem. Soc. 1888, pag. 610; Chem. Centralbl. 1888, pag. 891. 40) EKSTRAND u. MAUZELIUS, Chem. Ztg. 13 Rep., pag. 217. 41) MAQUENNE, Conférences de la Soc. chim. 1888, pag. 246. 42) GLADSTONE u. HIBBERT Chem. Centralbl. 1889, 2, pag. 189. 43) O. SCHULZ, Chem. Centralbl. 1889, pag. 784. 44) BROWN u. MORRIS, Ber. 24 Ref., pag. 723. 44a) LINTNER u. DÜLL, Chemiker-Ztg. 1895, pag. 166 u. 216. 44b) TANRET, Bull. Soc. chim. (3) 9, pag. 227. 45) BECKMANN, Zeitschr. physik. Chem. 6, pag. 459; 15, pag. 656. 45a) WILEY, Amer. Journ. anal. Chem. 3, 1889, Oct. Sep.-Abdr. 46) RAOULT, Journ. de phys. (2) 8, pag. 1. 47) TAMMANN, WIEDEMANN's Ann. Phys. 33, pag. 222. 48) WILL u. BREDIG, Ber. 22, pag. 1084. 49) DE VRIES, Compt. rend. 106,

pag. 751. 50) Ladenburg, Ber. 22, pag. 1225. 51) Löb, Zeitschr. physik. Chem. 14, pag. 424. 52) Hamburger, Ber. 20 Ref., pag. 587 u. 733. 53) E. Fischer, Ber. 23, pag. 2114; 22, pag. 2204; 23, pag. 930; 24, pag. 521. 53a) E. Fischer, Ber. 23, pag. 370 u. 799. 54) E. Fischer, Ber. 23, pag. 2133. 55) E. Fischer, Ber. 25, pag. 1255. 56) Aschan, Ber. 24, pag. 1865. 57) Maquenne, Ber. 24 Ref., pag. 554; Compt. rend. 112, pag. 799. 58) E. Fischer, Ber. 17, pag. 579. 59) Panormow, Zeitschr. physiol. Chem. 17, pag. 596. 60) E. Fischer, Ber. 23, pag. 374 Anm. 61) Beythien u. Tollens, Ann. Chem. 255, pag. 217. 62) Maquenne, Confér. Soc. chim. 1887—88, pag. 222. 63) Grimaux, Bull. Soc. chim. (2) 47, pag. 885. 64) Stone, Amer. chem. Journ. 15, pag. 656. 65) Bach, Ber. 26 Ref., pag. 502, 689. 66) Erlenmeyer, Ber. 10, pag. 634. 67) Stohmann, Zeitschr. f. Biolog. 31, pag. 364. 68) Brown u. Morris, Journ. chem. Soc. 63, pag. 604 u. 669. 69) Arth. Meyer, Botan. Ztg. 1883, citirt nach 68; Prunet, Compt. rend. 115, pag. 751. 70) Arth. Meyer, Botan. Ztg. 43, pag. 490. 71) Bokorny, Chem. Centralbl. 1888, pag. 858. 72) Bokorny, citirt nach Löw, Ber. 22, pag. 482. 73) Brown u. Morris, Journ. chem. Soc. 57, pag. 458. 74) Kiliani, Ber. 19, pag. 3033. 75) Kiliani, Ber. 21, pag. 916. 76) E. Fischer, Ber. 23, pag. 2611, 2623; Ann. Chem. 270, pag. 64. 77) E. Fischer, Ber. 23, pag. 3687. 78) Wohl, Ber. 23, pag. 2084. 79) E. Schulze, Vierteljschr. d. Naturf. Ges. in Zürich 1894, 3. H., pag. 25. 80) Ballo, Ber. 22, pag. 750. 81) Scheibler u. Mittelmeier, Ber. 25, pag. 1964. 82) Conrad, Ber. 25, pag. 2446. 83) z. B. Stohmann u. Langbein, Journ. pr. Chem. (2) 45, pag. 305. 84) Berthelot u. Matignon, Ann. chim. phys. (6) 21, pag. 412. 85) Berthelot u. Recoura, Ann. chim. phys. (6) 13, pag. 304. 86) Gibson u. Stohmann, Citat 83, pag. 313. 87) Gottlieb, Journ. pr. Chem. (2) 28, pag. 418. 88) Berthelot u. Vieille, Ann. chim. phys. (6) 6, pag. 552. 89) Stohmann u. Schmidt, Ges. d. Wissensch. Leipzig 1894, pag. 223. 90) Berthelot u. Recoura, Ann. chim. phys. (6) 13, pag. 341. 91) Stone u. Tollens, Ann. Chem. 249, pag. 257. 92) Jörgensen, Die Mikroorganismen der Gährungsindustrie. 93) E. Fischer u. Thierfelder, Ber. 27, pag. 2031. 93a) Delbrück, Natürl. Hefereinzucht. Sep.-Abdr. a. Wochenschr. f. Brauerei 1895. 94) Kerry u. Fränkel, Monatsh. f. Chem. 11, pag. 268; 12, pag. 350. 95) Wohl, Ber. 26, pag. 730. 96) Wheeler u. Tollens, Ann. Chem. 254, pag. 317, 318. 97) Neitzel,

Zeitschr. d. Ver. 1894, b, pag. 22. 98) s. bes. die Collectiv.-Abh. von TOLLENS, Landw. Vers.-Stat. 39, pag. 401. 99) WEHMER u. TOLLENS, Ann. Chem. 243, pag. 315. 100) KOSSEL u. NEUMANN, Berl. Akad. 1894, Sep.-Abdr. 101) TOLLENS mit STONE, WHEELER, ALLEN u. A., Landw. Vers.-Stat. 39, pag. 425. 102) GANS u. TOLLENS, Ann. Chem. 249, pag. 215. 103) SELIWANOFF, Ber. 20, pag. 181. 104) HÄDICKE u. TOLLENS, Ann. Chem. 238, pag. 308 105) s. MÜNTZ bei Galactose, TOLLENS mit KENT, RISCHBIETH CREYDT u. A., Ann. Chem. 227, pag. 223; 232, pag. 186. 106) E. FISCHER, Ber. 21, pag. 1805. 107) Ber. 22, pag. 609. 108) Neue Zeitschr. f. Rübenz.-Ind. 24, pag. 291. 109) SCHEIBLER u. MITTELMEIER, Ber. 22, pag. 1678, 3118. 110) WOHL, Ber. 23, pag. 2097. 111) WINTERSTEIN, Landw. Vers. Stat. 51, pag. 375. 112) C. SCHULZE u. TOLLENS, Ann. Chem. 271, pag. 46. 113) SOXHLET Chemiker-Ztg. 1894, pag. 721.

Biosen bis Pentosen. 113a) VAN DEEN, Jahresb. f. Chem 1863, pag. 501; E. FISEHER, Ber. 23, pag. 2124. 114) GRIMAUX, Bull. Soc. chim. (2) 45, pag. 481; 49, pag. 251. 115) E. FISCHER, Ber. 20, pag. 1088. 116) E. FISCHER u. TAFEL, Ber. 20, pag. 3384. 117) E. FISCHER u. TAFEL, Ber. 21, pag. 2634. 118) STONE, Amer. chem. Journ. 15, pag. 656. 119) E. FISCHER u. TAFEL, Ber. 22, pag. 106. 120) PERKIN, Journ. Chem. Soc. 59, pag. 786. 121) v. PECHMANN, Ber. 20, pag. 2543. 122) LAUBMANN, Ann. Chem. 243, pag. 244. 123) E. FISCHER u. TAFEL, Ber. 20, pag. 1090. 124) E. FISCHER u. LANDSTEINER, Ber. 25, pag. 2553. 125) WOHL, Ber. 26, pag. 744. 126) E. FISCHER u. STEWART, Ber. 25, pag. 2555. 127) DE CHALMOT, Amer. Chem. Soc. 1893, Sep.-Abdr. 128) BROWN u. MORRIS, Journ. Chem. Soc. 63, pag. 604. 129) CREMER, Habilitationsschrift, München 1893, pag. 60. 130) CROSS, BEVAN u. BEADLE, Ber. 26, pag. 2520. 131) DE CHALMOT, Ber. 27, pag. 2722. 132) STONE u. TOLLENS, Ann. Chem. 249, pag. 238. 133) STONE, Ber. 23, pag. 2574. 134) BAUER, Journ. pr. Chem. (2) 43, pag. 112. 135) STEIGER u. E. SCHULZE, Ber. 24, pag. 3110. 136) v. LIPPMANN, Ber. 23, pag. 3564. 137) KÖHLER, Neue Zeitschr. f. Rübenz.-Ind. 24, pag. 29. 138) KANONNIKOFF, Ber. 24 Ref., pag. 971. 139) GRIESS u. HARROW, Ber. 20, pag. 3110, Anm. 140) PARCUS u. TOLLENS, Ann. Chem. 257, pag. 160. 141) E. FISCHER, Ber. 23, pag. 385 Anm.; 24, pag. 1840, Anm. 142) E. FISCHER, Ber. 24, pag. 4221, Anm. 143) SCHEIBLER, Ber. 1, pag. 110.

144) Stone, Ber. 23, pag. 3795. 145) Bauer, Ber. 22 Ref., pag. 835; Landw. Vers.-Stat. 36, pag. 304. 146) Ost, Ber. 23, pag. 3006. 147) Kiliani, Ber. 21, pag. 3006. 148) E. Fischer, Ber. 24, pag. 1839, 1845. 149) Günther, de Chalmot u. Tollens, Ber. 24, pag. 3575. 150) Flint u. Tollens, Landw. Vers.-Stat. 42, pag. 381. 151) Mann, Göttinger Dissert. 1894; Tollens, Zeitschr. d. Ver. 1894, pag. 426. 152) Stone u. Tollens, Ann. Chem. 249. pag. 267. 153) Frankland u. Mac Gregor, Ber. 25 Ref., pag. 800. 154) Ebstein, Virchow's Archiv f. pathol. Anat. 129, pag. 401. 154a) Bader, Chem.-Ztg. 1895, pag. 55 u. 78. 155) Cremer, Habilitationsschr. 1893, pag. 63. 156) Salkowski, Ber. 26 Ref., pag. 896. 157) Salkowski u. Jastrowitz, Ber. 25 Ref., pag. 586. 158) Stone, Amer. Chem. Journ. 15, pag. 653. 159) E. Fischer, Ber 27, pag. 673. 160) E. Fischer, Ber. 23, pag. 373. 161) E. Fischer, Ber. 23, pag. 2611. 162) Scheibler, Ber. 17, pag. 1732. 163) E. Fischer, Ber. 20, pag. 345; 24, pag. 1840. 164) E. Fischer, Ber. 24, pag. 4211, Anm.; 27, pag. 2486. 164a) Radenhausen, Zeitschr. d. Ver. 1894, 1, pag. 769. 165) Griess u. Harrow, Ber. 20, pag. 3111. 166) E. Fischer, Ber. 26, pag. 2400. 166a) E. Fischer, Berl. Acad. Ber. 1895, pag. 219 Sep.-Abdr., Ber. 28, pag. 1145, 1167. 167) E. Fischer u. Beensch, Ber. 27, pag. 2478. 168) E. Fischer u. Jennings, Ber. 27, pag. 1355. 168a) Councler, Ber. 28, pag. 24. 168b) Henriot, Compt. rend. 120, pag. 153. 169) Wohl, Ber. 26, pag. 730. 170) E. Fischer, Ber. 27, pag. 2486, 2491. 171) E. Fischer, Ber. 24, pag. 4214. 172) Wheeler u. Tollens, Ann. Chem. 254, pag. 316. 172a) Stone u. Tollens, Ann. Chem. 149, pag. 242. 173) E. Fischer u. Stahel, Ber. 23, pag. 2628; 24, pag. 528. 173a) C. Schulze u. Tollens, Landwirthschaftl. Versuchs-Station 40, pag. 367. 174) Allen u. Tollens, Ann. Chem. 260, pag. 294. 175) Bertrand, Bull. Soc. chim. (3) 5, pag. 545, 554. 176) Hébert, Compt. rend. 110, pag. 969; Centralbl. f. Agr. Chem. 22, pag. 707. 177) Stone u. Lotz, Ber. 24, pag. 1657. 178) Voswinkel, Ber. 24 Ref., pag. 827. 179) Link u. Voswinkel, Pharm. Centralhalle 1890, pag. 253. 180) Bauer, Ann. Chem. 248, pag. 140; Ber. 26 Ref., pag. 1015. 181) Bexelius, Landw. Vers.-Stat. 39, pag. 439. 182) C. Schulze u. Tollens, Ann. Chem. 271, pag. 40. 183) Tromp de Haas, Göttinger Dissert. 1894. 184) E. Schulze, Ber. 24, pag. 2284. 184a) Stone u. Test, Ber. 26 Ref., pag. 788. 185) Stahel, Würzburger Dissert. 186) Tollens, Stone u. A., Landw. Vers.-Stat. 39, pag. 438; Hébert, Cit. 176. 187) Wheeler

u. TOLLENS, Ann. Chem. 254, pag. 304; PARCUS u. TOLLENS, Ann. Chem. 257, pag. 160. 188) STONE, Ber. 23. pag. 3796. 189) COUNCLER, Chem. Ztg. 1894, pag. 1617. 190) C. SCHULZE u. TOLLENS, Landw. Vers.-Stat. 191) E. FISCHER, Ber. 24, pag. 1842. 192) E. FISCHEE, Ber. 24, pag. 538; 27, pag. 2486. 193) Collectiv-Abh. s. Cit. 186; STONE u. TOLLENS, Ann. Chem. 249, pag. 227; WHEELER u. TOLLENS, Ann. Chem. 254, pag. 304; ALLEN u. TOLLENS, Ann. Chem. 260, pag. 289; GÜNTHER, DE CHALMOT u. TOLLENS, Ber. 24, pag. 3583; FLINT u. TOLLENS, Landw. Vers.-Stat. 42, pag. 381. 194) DE CHALMOT, Amer. chem. Journ. 15, pag. 276. 195) CROSS u. BEVAN, Chemiker-Ztg. 1890 Rep., pag. 83. 196) s. a. BERTRAND, Bull. Soc. chim. (3) 5, pag. 932; 6, pag. 260; TOLLENS, Bull. Soc. chim. (3) 6, pag. 161. 197) SALKOWSKI, Chem. Ztg. 1894 Rep., pag. 237. 198) MANN u. TOLLENS, MANN's Göttinger Dissert. 1894; Zeitschr. d. Ver. 1894, pag. 427. 199) KRUG, s. STONE, Chem. News 70, pag. 145. 200) STONE, Ber. 24, pag. 3019. 201) DE CHALMOT, Amer. chem. Journ. 15, pag. 21. 202) HOTTER, Chemiker-Ztg. 1893, pag. 1743. 203) COUNCLER, Chemiker-Ztg. 1894, pag. 966.

Glucose. 204) E. FISCHER, Ber. 21, pag. 988. 205) SCHUNK u. MARCHLEWSKI, Ber. 26, pag. 942; Ann. Chem. 278, pag. 349. 206) HESSE, Ann. Chem. 277, pag. 302. 207) FISCHER u. NASTVOGEL, Ber. 21, pag. 988. 208) TANRET, Bull. Soc. chim. (3) 11, pag. 944. 209) GOLDSCHMIEDT u. HEMMELMAYR, Monatsh. f. Chem. 15, pag. 316. 210) BAUER, Ber. 22, pag. 618. 210a) VAN LOOKEREN, Landw. Vers.-Stat. 45, pag. 195. 211) KOSSEL, Ber. 18, pag. 1928; 27, pag. 2215. 212) WALTER, Zeitschr. f. physiol. Chem. 51, pag. 477. 213) GREEN, Ber. 19, pag. 622. 214) KRUKENBERG, Ber. 19 Ref., pag. 623. 215) THOMS, Ber. 21, pag. 1916. 216) FIRBAS, Ber. 22, pag. 682; Monatsh. f. Chem. 10, pag. 541. 216a) VOGTHERR, Chem. Zeitg. 1894 Rep., pag. 330. 217) WINTER, Zeitschr. d. Ver. 1888, pag. 780. 218) CLAASSEN, Zeitschr. d. Ver. 1892, pag, 383. 219) PANORMOW, Zeitschr. f. physiol. Chem. 17, pag. 596. 220) BAISCH, Zeitschr. f. physiol. Chem. 19, pag. 339; 20, pag. 249. 221) QUINQUAUD, Ber. 24 Ref., pag. 462; Jahresber. f. Thierchemie 1890, pag. 184. 222) MORITZ, Verh. d. zehnten Congr. f. innere Medizin. 223) PICKARDT, Zeitschr. f. physiol. Chem. 17, pag. 217. 224) SEEGEN, Ber. 21 Ref., pag. 849. 225) ABELES, Ber. 21 Ref., pag. 850. 226) KOBERT, Pharm. Centralh. 1890,

pag. 74. 227) ARAKI, Zeitschr. f. physiol. Chem. 15, pag. 335 u. 546. 228) ZILLESSEN, Zeitschr. f. physiol. Chem. 15, pag. 387. 228a) FRERICHS, Diabetes. Berlin 1884, pag. 30. 228b) PENZOLDT, Klinische Arzneibehandlung 3. Aufl., Jena 1892, pag. 114. 228c) JAMES, Chem. Zeitg. 1894 Rep., pag. 329. 228d) JACOBJ, Arch. f. exp. Pathol. 1895, pag. 213. 229) SEEGEN, Ber. 25 Ref., pag. 510. 230) ARTHUS, Compt. rend. 114, pag. 605. 230a) LÉPINE, Compt. rend. 115, pag. 304. 231) PAUTZ, Zeitschr. f. Biolog. 31, pag. 224. 232) MCSCATELLI, Zeitschr. f. physiol. Chem. 13, pag. 202. 233) HAMMERSTEIN, Zeitschr. t. physiol. Chem. 15, pag. 202. 234) Zeitschr. d. Ver. 1888, pag. 112; Chemiker-Ztg. 12, pag. 110. 235) SEYBERLICH, Zeitschr. d. Ver. 1889, pag. 84; SEYBERLICH u. TRAMPEDACH, Ber. 19 Ref., pag. 863. 20 Ref., pag. 409. 236) BERGÉ, Neue Zeitschr. f. Rübenz.-Ind. 23, pag. 21. 236a) KRIEGER, Zeitschrift d. Ver. 1895, 2, pag. 3. 237) BONDONNEAU u. FORET, Ber. 21 Ref., pag. 335. 237a) VOGEL, Chem. Zeitg. 1895, pag. 451. 238) BECKE, Chem. Centralbl. 1889, 2, pag. 320; Monatsh. f. Chem. 10, pag. 231. 239) PRIBRAM, Ber. 21, pag. 2599; Monatsh. f. Chem. 9, pag. 395. 240) MACQUAIRE, Chem. Centralbl. 1888, pag. 1295. 240a) WINTER, Zeitschr. d. Ver. 1874, 2, pag. 1049. 241) WOHL, Ber. 23, pag. 2097. 242) E. FISCHRR, Ber. 23, pag. 3687. 243) E. FISCHER, Ber. 26, pag. 2400. 244) SCHEIBLER, u. MITTELMEIER, Ber. 24, pag. 301. 245) LINOSSIER u. ROUX, Ber. 23 Ref., pag. 387. 246) WEHMER, Ber. 26 Ref., pag. 696; 27 Ref., pag. 78; Compt. rend. 117, pag. 332. 247) NENCKI u. SIEBER Monatsh. f. Chem. 10, pag. 532. 248) KERRY u. FRÄNKEL, Monatsh. für Chemie 11, pag. 268. 249) PERÉ, Ann. de l'Inst. PASTEUR 7, pag. 737. 250) SMOLKA, Ber. 20, Ref., pag. 167. 251) HERZFELD, Ann. Chem. 245, pag. 27. 252) HEFFTER, Ber. 22, pag. 1049. 253) O. LÖW, Berichte 23. pag. 865. 254) MEUNIER, Ber. 23 Ref., pag. 566; Compt. rend. 111, pag. 49. 255) MATEGCZECK, Zeitschr. d. Ver. 1875, pag. 873. 256) E. FISCHER u. SCHMIDMER, Ann. Chem. 172, pag. 156. 257) COURTONNE, s. STONE, News 1894, 70, pag. 117. 258) CHAPMAN, Journ. Chem. Soc. 59, Chem. pag. 323; 1889, pag. 577. 259) WINTER, Ann. Chem. 240, pag. 322. 260) E. FISCHRR Ber. 26, pag. 2400. 261) EKENSTEIN, Rec. d. trav. d. Pays-Bas 13, pag. 183, citirt nach 262. 262) E. FISCHER, Ber. 27, pag. 2985. 263) E. FISCHER u. BEENSCH, Ber. 27, pag. 2478. 264) GAUTIER, Bull. Soc. chim. (2) 22, pag. 145. 264a) E. FISCHER u. BEENSCH, Ber. 27, pag. 2478. 264b) Ber. 23 Ref., pag. 419.

265) E. Fischer u. Thierfelder, Ber. 27, pag. 2031; E. Fischer, Ber. 27, pag. 2985. 266) E. Fischer, Ber. 27, pag. 673. 267) Schiff, Ann. Chem. 244, pag. 19. 268) E. Fischer u. Jennings, Ber. 27, pag. 1355. 269) Heffter, Ber. 22, pag. 1050. 270) Henriot u. Richet, Bull. Soc. chim. (3) 9, pag. 17; 11, pag. 37. 271) Meunier, Bull. Soc. chim. (3) 11, pag. 44. 272) Petit u. Polonovski, Bull. Soc. chim. (3) 11, pag. 125. 273) Henriot u. Richet, Ber. 26 Ref., pag. 98. 274) Erwig u. Königs, Ber. 22, pag. 1464. 275) Franchimont, Rec. d. trav. d. Pays-Bas 11, pag. 106; Ber. 25 Ref., pag. 911. 275a) Tanret, Compt. rend. 120, pag. 194; Bull. soc. chim. (3) 13, pag. 261. 276) Skraup, Chem. Centralbl. 1889 2, pag. 443; Monatsh. f. Chem. 10, pag. 389; Ber. 22 Ref., pag. 668. 277) Kueny, Zeitschr. für physiol. Chem. 14, pag. 330. 278) Biginelli, Gazz. chim. ital. 1889, pag. 215; Ber. 22 Ref., pag. 689. 279) Baisch, Zeitschr. f. physiol. Chemie 19, pag. 339. 280) Skraup, Ber. 22 Ref., pag. 669. 281) Jacobi, Ann. Chem. 272, pag. 170. 282) E. Fischer, Ber. 23, pag. 385. 282a) Pavy, Die Physiologie d. Kohlenhydrate. Dtsch. v. K. Grube. Leipzig u. Wien 1895. 283) Stahel, Ber. 23 Ref. pag. 582; Ann. Chem. 258, pag. 242. 284) E. Fischer, Ber. 21, pag. 2631; 22, pag. 88. 285) E. Fischer, Ber. 22, pag. 88. 285b) Herzfeld, Zeitschr. d. Ver. 1895, 2, pag. 115. 286) Wolff, Berichte 27, pag. 971; Zeitschr. d. Ver. 1894, pag. 437. 287) Herzfeld u. Wolff, Zeitschr. d. Ver. 1893, pag. 743. 288) Thiele, Ann. Chem. 270, pag. 1. 289) Lobry de Bruyn u. Franchimont, Rec. d. trav. d. Pays-Bas 1893, pag. 286, 290) Jacobi, Ber. 24, pag. 697. 291) Guignet, Ber. 22 Ref., pag. 687; Compt. rend. 109, pag. 528. 292) Lindo, Ber. 20 Ref., pag. 485. 293) Monnet, Bull. Soc. chim. (3) 1, pag. 83. 294) Ihl, Chemiker-Ztg. 1888, pag. 25. 295) Wohl, Zeitschr. d. Ver. 38, pag. 347. 296) Crismer, Journ. Chem. Soc. Ref. 1889, pag. 446; Chem. Centralbl. 1888, pag. 1510; 1890, pag. 299; Curtmann, Chem. Centralbl. 1890, pag. 290. 297) Hoppe-Seyler, Ber. 25, Ref., pag. 691; Zeitschr. f. physiol. Chem. 17, pag. 83. 298) Rosenbach, Ber. 25 Ref., pag. 586. 299) E. Fischer u. Jennings, Ber. 27, pag. 1355. 300) v. Jaksch, Zeitschr. f. physiol. Chem. 14, pag. 377; das. noch einige Citate. 301) Wedenski, Zeitschr. f. physiol. Chem. 13, pag. 122. 302) Baisch, Zeitschr. f. physiol. Chem. 18, pag. 193. 303) Salkowski, Zeitschr. f. physiol. Chem. 17, pag. 229. 304) Luther, Methoden d. Unters. d. Harns auf Zucker, Berlin 1890,

citirt nach 303. 305) S. Citat 279. 306) v. UDRANSKI, Zeitschr. f. physiol. Chem. 12, pag. 355, 377. 307) LUTHER, Freiburger Dissert. 1890, citirt nach 309. 308) ROOS, Zeitschr. f. physiol. Chem. 15, pag. 513. 309) TREUPEL, Zeitschr. f. physiol. Chem. 16, pag. 47. 309 a) FRESENIUS, Zeitschr. f. anal. Chem. 1894, pag. 770. 310) PREUSS u. HERZFELD, Zeitschr. d. Ver. 1888, pag. 722. 311) BORNTRÄGER, Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, pag. 600. 312) POLITIS, Zeitschr. d. Ver. 1889, pag. 935. 313) CAUSSE, Bull. Soc. chim. (2) 50, pag. 625. 314) WEIN, Tabellen z. quant. Best. d. Zuckerarten, Stuttgart, 1888. 315) WEIN, DINGLER's polytechn. Journ. 279, pag. 281; das. nach Wochenschrift f. Brauerei 7, pag. 332. 316) PRAGER, Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, pag. 520. 317) GAUD, Chemiker-Zeitg. 1894 Rep., pag. 234. 318) SOLDAINI, Chem. Centralbl. 1889, 2, pag. 389; Zeitschr. d. Ver. 1889, pag. 933; 1890, pag. 792. 319) DEGENER u. SCHWEIZER, Zeitschr. d. Ver. 1886, pag. 190: STAMMER's Jahresber. 1886, pag. 101. 320) BODENBENDER u. SCHELLER, Zeitschr. d. Ver. 1887, pag. 145. 321) STRIEGLER, Zeitschr. d. Ver. 1889, pag. 773; 1890, pag. 964. 322) PREUSS, Zeitschr. d. Ver. 1888, pag. 735. 323) HERZFELD, Zeitschr. d. Ver. 1890, pag. 179; STAMMER's Jahresber. 1890, pag. 121. 324) OST, Ber. 23, pag. 1035, 3003; Zeitschrift f. analyt. Chem. 1890, pag. 637. 325) SCHMÖGER, Ber. 24, pag. 3610. 326) SALKOWSKI, Zeitschr. f. physiol. Chem. 17, pag. 239; 327) BUDDE, Zeitschr. f. physiol. Chem. 13, pag. 326, woselbst mehrere Citate. 328) SCHÜTZ, Ber. 25, pag. 651. 329) ABELES, Zeitschr. f. physiol. Chem. 15, pag. 495. 330) BORNTRÄGER, Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, pag. 340; Ber. 24 Ref., pag. 797. 331) VOGEL, Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, pag. 449; Ber. 24 Ref., pag. 797. 332) E. SCHULZE, Chem.-Zeit. 1894. pag. 527. 333) TANRET, Bull. Soc. chim. (3) 11, pag. 949. 333 a) WINTERSTEIN, Ber. 27, pag. 3113. 333 b) GILSON, La Cellule 1894, 11. H. Sep.-Abdr. 333 c) HOPPE.-SEYLER, Ber. 27, pag. 3329. 334) PUM, Ber. 24 Ref., pag. 901; Monatsh. f. Chem. 12, pag. 435. 335) KUENY, Zeitschr. f. physiol. Chem. 14, pag. 356. 336) BAUMANN, Ber. 19, pag. 3220. 337) E. FISCHER, Ber. 23, pag. 2618. 338) E. FISCHER, Ber. 27, pag. 2985. 338 a) E. FISCHER, Ber. 28, pag. 1145.

Fructose-Lävulose. 339) BRIOSI u. GIGLI, Centralbl. f. Agr.-Chem. 19, pag. 352. 340) PASSERINI, Centralbl. f. Agr.-Chem. 19, pag. 353. 341) BOURQUELOT, Ber. 26 Ref., pag. 492. 342) VINCENT

u. DELACHANAL, Ber. 23 Ref., pag. 567; E. FISCHER, Ber. 23, pag. 3684. 343) KÜLZ, Zeitschr. f. Biolog. 27, pag. 228; Ber. 24 Ref., pag. 914. 344) SALKOWSKI, Zeitschr. f. physiol. Chem. 13, pag. 506; Ber. 24 Ref., pag. 402. 345) KULISCH, Landw. Jahrbücher 1890, pag. 109, 1892, pag. 875. 346) BEHREND, Beiträge z. Chem. d. Obstweines u. d. Obstes; Programm v. HOHENHEIM 1892, z. B. pag. 88. 347) SALKOWSKI, Zeitschr. f. physiol. Chem. 13, pag. 506; Ber. 27, pag 497. 348) HÖNIG, SCHUBERT, JESSER, Wien. Akad. Ber. 97, 2, pag. 534; Ber. 20 Ref., pag. 721; 21 Ref., pag. 663. 349) WOHL, Ber. 23, pag. 2107. 350) E. FISCHER, Ber. 23, pag. 3684. 351) OST, Ber. 23, pag. 3006. 352) Zeitschr. d. Ver. 1893, pag. 328. 352a) SULZ, Chemiker-Zeitung, 1895, Rep., pag. 99. 353) Beiblatt zu WIED. Ann. 12, pag. 252. 354) JUNGFLEISCH u. GRIMBERT, Compt. rend. 108, pag. 144. 355) PARCUS u. TOLLENS, Ann. Chem. 257, pag. 160; Ber. 24, pag. 2000. 356) OST, Ber. 24, pag. 1636. 357) KANNONIKOFF, Ber. 24 Ref., pag. 971. 358) O'SULLIVAN, Ber. 25 Ref., pag. 674. 359) HERZFELD, WINTER, Ann. Chem. 244, pag. 288, 312. 360) GAYON u. DUBOURG, Compt. rend. 110, pag. 865. 361) LINOSSIER u. ROUX, Ber. 23 Ref., pag. 387. 362) E. FISCHER, Ber. 23, pag. 3684. 363) KILIANI, Ber. 14, pag. 2530 Anm. 364) LOBRY DE BRUYN u. FRANCHIMONT, Rec. de trav. d. Pays-Bas, pag. 286. 365) JESSER, Oesterr. Zuckerzeitschr. 1893, pag. 239, 661. 366) ERWIG u. KÖNIGS, Ber. 23, pag. 672. 367) KUENY, Zeitschr. f. physiol. Chem. 14, pag. 346. 368) SKRAUP, Monatsh. f. Chem. 10, pag. 389, Chem. Centralbl. 1889, 2, pag. 443. 369) PANORMOW, Ber. 24 Ref., pag. 971. 370) SOROKIN, Journ. pr. Chem. (2) 37, pag. 313. 371) SELIWANOFF, Ber. 20, pag. 181. 372) E. FISCHER, Ber. 23, pag. 385. 373) WINTER, Zeitschr. d. Ver. 1888, pag. 780. 374) HERZFELD u. DAMMÜLLER, Zeitschr. d. Ver. 1888, pag. 751. 375) WIECHMANN, Zeitschr. d. Ver. 1891, pag. 327 u. 727. 375a) KÖNIG u. KARSCH, Zeitschr. f. analyt. Chemie, 1895, pag. 1. 376) E. FISCHER, Ber. 23, pag. 375, 389. 377) E. FISCHER, Ber. 23, pag. 385. 378) E. FISCHER u. PASSMORE, Ber. 22, pag. 359; E. FISCHER, Ber. 21, pag. 989. 379) F. FISCHER u. TAFEL, Ber. 22, pag. 97. 380) E. FISCHER u. TAFEL, Ber. 20, pag. 2566, 3388. 381) Ann. Chem. 243, pag. 334, 340. 382) E. FISCHER u. TAFEL, Ber. 20, pag. 2574. 383) LÖW, Ber. 22, pag. 470. 384) v. KLOBUKOW, Ber. 23 Ref., pag. 137. 385) HAMMERSCHMIDT, Zeitschr. d. Ver. 1896, pag. 465. 386) WOHL u. KOLLREP, STAMMER's Jahresber. f. Zucker

1891, pag. 195, 218; 1892, pag. 252. 387) HERZFELD, TUMMELEY u. VIER, STAMMER's Jahresber. 1889, pag. 227. 388) GAYON u. DUBOURG, Zeitschr. d. Ver. 1890, pag. 479. 389) HERZFELD, Zeitschr. d. Ver. 1888, pag. 894. 390) Zeitschr. d. Ver. 1892, pag. 411. 391) FAJANS, Chem.-Ztg. 1893, pag. 1826. 392) HERZFELD u. PREUSS, Zeitschr. d. Ver. 1888, pag. 699; 1889, pag. 714. 393) DEGENER u. SCHWEIZER, STAMMER's Jahresber. 1886, pag. 100. 394) BODENBENDER u. SCHELLER, Zeitschr. d. Ver. 1887, pag. 138. 395) HERZFELD, Zeitschr. d. Ver. 1885, pag. 967.

Galactose. 396) MUNTZ, Ann. Chim. Phys. (6) 10, pag. 566. 397) NILSON, s. STONE, Chem. News 1894, 70, pag. 117. 398) KÖHLER, Neue Zeitschr. f. Rübenz.-Ind. 24, pag. 29. 399) BAUER Landw. Vers.-Stat. 35, pag. 33, 215; Ber. 21 Ref., pag. 403, 621; STONE, Ber. 23, pag. 2574. 400) E. SCHULZE, STEIGER, MAXWELL, Zeitschr. f. physiol. Chem. 14, pag. 227; Ber. 20, pag. 290, 1192 u. s. w. 401) MAXWELL, Ber. 22 Ref., pag. 36; 23 Ref., pag. 530; Landw. Vers.-Stat. 36, pag. 15. 402) v. LIPPMANN, Ber. 23, pag. 3564. 403) v. PLANTA u. E. SCHULZE, Ber. 23, pag. 1692; 24, pag. 2705. 404) KILIANI, Ber. 23, pag. 1555. 405) E. FISCHER, Ber. 23, pag. 935. 406) THIERFELDER, Zeitschr. f. physiol. Chem. 14, pag. 209. 407) BROWN u. MORRIS, Journ. Chem. Soc. 1890, 1, pag. 57; Ber. 23 Ref., pag. 251. 408) OST, Ber. 23, pag. 3003. 409) TOLLENS u. STONE, Ber. 21, pag. 1572. 410) MUNTZ, Compt. rend. 94, pag. 454. 411) E. FISCHER, Ber. 20, pag. 826. 412) E. SCHULZE, Zeitschr. f. physiol. Chem. 14, pag. 236. 413) PARCUS u. TOLLENS, Ann. Chem. 257, pag. 160. 414) BOURQUELOT, Compt. rend. 106, pag. 283. 415) TOLLENS u. STONE, Ber. 21, pag. 1572. 416) VOIT, Zeitschr. f. Biolog. 29, pag. 149. 417) CREMER, Zeitschr. f. Biolog. 31, Sep.-Abdr. pag. 7. 418) KILIANI, Ber. 21, pag. 915; 22, pag. 521. 419) MAQUENNE, Compt. rend. 106, pag. 286. 419a) E. FISCHER, Ber. 27, pag. 3206. 420) GIRARD, Compt. rend. 109, pag. 528; Ber. 22 Ref., pag. 687. 421) ERWIG u. KÖNIGS, Ber. 22, pag. 2207. 422) E. FISCHER, Ber. 27, pag. 673. 423) E. FISCHER u. BEENSCH, Ber. 27, pag. 2478. 424) SKRAUP, Ber. 22 Ref., pag. 668. 425) PANORMOW, Ber. 23 Ref., pag. 971. 426) E. FISCHER u. HERTZ, Ber. 25, pag. 1260. 427) JACOBI, Ann. Chem. 272, pag. 170. 428) STAHEL, Ber. 23 Ref., pag. 582. Ann. Chem. 258, pag. 242. 429) E. FISCHER, Ber. 23, pag. 385 Anm. 430) JACOBI, Ber. 24, pag. 696. 431) SOROKIN, Bull. Soc.

chim. (2) 50, pag. 305; Journ. pr. Chem. (2) 37, pag. 291. 432) GRIESS u. HARROW, Ber. 20, pag. 3116. 433) LOBRY DE BRUYN u. FRANCHIMONT, Rec. d. trav. d. Pays-Bas 1893, pag. 286. 434) STEIGER, Zeitschr. f. analyt. Chem. 28, pag. 444.

Mannose. Gulose. Talose. 435) E. FISCHER, Ber. 20, pag. 832. 436) E. FISCHER, u. HIRSCHBERGER, Ber. 21, pag. 1806; 22, pag. 365, 1155 u. 3218. 437) REISS, Ber. 22, pag. 609; Landw. Jahrb. 1889, pag. 711. 438) GANS u. TOLLENS, Ber. 21, pag. 2150; Ann. Chem. 249, pag. 256. 439) LINDSEY u. TOLLENS, Ann. Chem. 267, pag. 341. 440) KROMER, s. v. LIPPMANN'S, Ber. Deutsche Zuckerindustrie 1893, pag. 1211. 441) FISCHER u. HIRSCHBERGER, Berichte 22, pag. 365. 441 a) HERZFELD, Zeitschr. d. Ver. 1895, 2, pag. 23. 442) Dieselben, Ber. 22, pag. 3218. 443) CREMER, Zeitschr. f. Biolog. 29, pag. 525. 444) JACKSON u. TOLLENS, Landw. Vers.-Stat. 39, pag. 422. 445) CREMER, Zeitschr. f. Biol. 31, Sep.-Abdr., pag. 7. 446) E. FISCHER u. HIRSCHBERGER, Ber. 22, pag. 1155. 447) E. FISCHER, Ber. 23, pag. 384. 448) STAHEL, Ann. Chem. 258, pag. 246. 449) JACOBI, Ber. 24, pag. 696. 450) E. FISCHER, Ber. 27, pag. 673. 451) E. FISCHER, Ber. 23, pag. 370. 452) E. FISCHER u. SMITH, Ann. Chem. 272, pag. 182. 453) E. FISCHER u. PILOTY, Ber. 24, pag. 521. 454) E. FISCHER u. STAHEL, Ber. 24, pag. 528. 454 a) E. FISCHER u. CURTIUS, Ber. 25, pag. 1029. 455) E. FISCHER, Ber. 24, pag. 3625; 27, pag. 1524.

Sorbose. Rhamnose. Fucose, Chinovose, Rhamnohexose. 456) FREUND, Ber. 24 Ref., pag. 151; Monatsh. f. Chem. 11, pag. 560; Wien. Akad. Ber. 99, 2 (1890), Sep.-Abdr. 457) VINCENT u. DELACHANAL, Ber. 23 Ref.., pag. 567. 458) KILIANI u. SCHEIBLER, Ber. 21, pag. 3276. 459) E. FISCHER, Ber. 24, pag. 1844. 460) E. FISCHER, Ber. 20, pag. 827. 461) SCHUNCK, Journ. chem. Soc. 1888, pag. 267. 462) SCHWABE, Chemiker-Ztg. 12 Rep., pag. 229. 463) SCHMIDT, Ber. 19, pag. 1734. 464) SCHUNCK u. MARCHLEWSKI, Ann. Chem. 277, pag. 261. 465) E. FISCHER u. TAFEL, Ber. 20, pag. 1091; 21, pag. 2173. 466) MAQUENNE, Compt. rend. 109, pag. 603. 467) JACOBI, Würzb. Dissert. Ann. Chem. 272, pag. 170. 468) SCHNELLE u. TOLLENS, Ann. Chem. 271, pag. 62. 469) SULE, Ber. 27, pag. 594. 470) E. FISCHER u. TAFEL, Ber. 21, pag. 1657. 471) E. FISGHER u. PILOTY, Ber. 23, pag. 3102. 472) RAYMAN, Ber. 21, pag. 2046. 473) WILL u. PETERS, Ber. 22,

pag. 1697. 474) Dieselben, Ber. 21, pag. 1815. 475) E. FISCHER u. TAFEL, Ber. 21, pag. 1657, 2173; 23, pag. 936, 3104. 476) Dieselben, Ber. 20, pag. 2574. 477) Dieselben, Ber. 20, pag. 1091. 478) E. FISCHER, Ber. 23, pag. 96. 479) STAHEL, Ann. Chem. 258, pag. 247. 480) RAYMAN u. CHODOUNSKY, Ber. 22, pag. 304. 481) RAYMAN u. POHL, Ber. 22, pag. 3247. 482) JACOBI, Ber. 24, pag. 696. 483) E. FISCHER, Ber. 26 pag. 2400. 484) E. FISCHER, Ber. 27, pag. 673. 485) MAQUENNE, Compt. rend. 109, pag. 571, 601. 486) GÜNTHER u. TOLLENS, Ann. Chem. 271, pag. 86, 91; Ber. 23, pag. 1753, 2585. 487) BIELER u. TOLLENS, Ann. Chem. 258, pag. 110. 488) E. FISCHER u. LIEBERMANN, Ber. 27, pag. 2415. 489) E. FISCHER u. PILOTY, Ber. 23, pag. 3102.

Heptosen, Octosen, Nonosen. 490) E. FISCHER, Ann. Chem. 270, pag. 72. 491) Citat 490, pag. 106. 492) E. FISCHER, Ber. 27, pag. 673. 493) E. FISCHER u. PASSMORE, Ber. 23, pag. 2226. 494) FISCHER u. SMITH, Ann. Chem. 272, pag. 182. 495) E. FISCHER u. BEHRINGER, Ber. 23, pag. 936. 495a) E. FISCHER, Ber. 27, pag. 3206 Anm. 496) KILIANI, Archiv d. Pharm. 230, pag. 250. 497) E. FISCHER u. PILOTY, Ber. 23, pag. 3102. 498) E. FISCHER, Ann. Chem. 270, pag. 95, 106. 499) E. FISCHER und PASSMORE, Ber. 23, pag. 2234. 500) E. FISCHER, Ann. Chem. 270, pag. 104. 501) E. FISCHER u. PASSMORE, Ber. 23, pag. 2237.

Rohrzucker. 502) E. v. LIPPMANN, D. Geschichte d. Zuckers, seine Darstellung und Verwendung, Leipzig 1890. 503) E. FISCHER, Ber. 26, pag. 2405. 504) MÜLLER-THURGAU, Landw. Jahrbücher 1885, pag. 909. 505) MORAWSKI u. STINGL, Monatsh. f. Chem. 8, pag. 82; Ber. 20 Ref., pag. 266. 506) BURCKHARD, Neue Zeitschr. f. Rübenz.-Ind. 17, pag. 206. 507) WINTER, Ber. d. Vers.-Stat. f. Zuckerrohr in West-Java, Dresden 1890, pag. 26. 508) v. ASBOTH, Chemiker-Ztg. 12, pag. 53; Ber. 21 Ref., pag. 298. 509) LADD, Ber. 21 Ref., pag. 264. 510) HERZFELD, Zeitschr. d. Ver. 1894, b, pag. 641. 511) BERTHELOT, Ann. chim. phys. (3) 55, pag. 286. 512) NIEDERSTADT, Chemiker-Ztg. 1891 Rep., pag. 218. 513) PARSONS, Journ. Chem. Soc. 56, pag. 434. 514) BEHREND, Beiträge z. Chem. d. Obstweins u. d. Obstes, Stuttgart 1892, pag. 96, 102. 515) KAYSER, Landw. Vers.-Stat. 29, pag. 461. 516) BROWN u. MORRIS, Journ. Chem. Soc. 63, pag. 604. 517) KULISCH, Landw. Jahrbücher 1890, pag. 109. 518) STONE, Agricult. Science 3, pag. 257. 519) E. SCHULZE, Landw. Vers.-Stat. 34, pag. 403, 408, 410. 520) KULISCH, Landw.

Jahrbücher 1892, pag. 427. 521) v. PLANTA, Landw. Vers.-Stat. 32, pag. 215. 522) KAYSER, Landw. Vers.-Stat. 29, pag. 46. 523) WASHBURN u. TOLLENS, Ann. Chem. 257, pag. 156. 524) MARCACCI, Centralbl. f. Agr.-Chem. 1890, pag. 352. 525) STONE, Ber. 23, pag. 1406. 526) EWELL u. WILEY, s. STONE, Chem. News 1894, 70, pag. 117. 527) MAXWELL, Landw. Vers.-Stat. 36, pag. 15. 528) STONE u. TEST, Amer. chem. Journ. 15 pag. 660. 529) E. SCHULZE u. FRANKFURT, Ber. 27. pag. 62; s. hier noch weitere Angabe über Rohrzucker-Vorkommen. 530) RICHARDSON u. CRAMPTON, Ber. 19, pag. 1180. 531) MERCK, Ber. 24 Ref., pag. 647. 532) s. Oesterr. Zuckerzeitschr. 1892, pag. 1031. 533) WINTER, Zeitschr. d. Ver. 1888, pag. 780. 534) WILEY, Bull. Nr. 4 of the Chem. Soc. of Washington. 535) BERSCH, Oesterr. Zuckerzeitschr. 1893, pag. 43, 865. 536) z. B. YARYAN's Apparat, s. a. C. SCHULZE u. TOLLENS, Ann. Chem. 271, pag. 46. 537) v. LIPPMANN, Oester. Zuckerzeitschr. 1889, pag. 760. 538) SOXHLET, Chemiker-Ztg. 1893, pag. 1773; Zeitschr. d. Ver. 1893, pag. 969. 539) HERZFELD, Zeitschr. d. Ver. 1892, pag. 150. 540) AULARD, STAMMER's Jahresber. 1892, pag. 138. 541) NUGUES, Zeitschr. d. Ver. 1892, pag. 448. 542) WULFF, Zeitschr. d. Ver. 1888, pag. 226, 1076. 543) BOCK, Zeitschr. d. Ver. 1888, pag. 965. 544) KARCZ, Oesterr. Zuckerzeitschr. 1894, pag. 21. 545) PIEPER, Ber. 25 Ref., pag. 249. 546) HERZFELD, Zeitschr. d. Ver. 52, pag. 147. 547) AULARD, Zeitschr. d. Ver. 1891, pag. 829. 548) HERZFELD, Zeitschr. d. Ver. 1892, pag. 181. 549) SCHEIBLER, Ber. 23 Ref., pag. 486; Neue Zeitschr. f. Rübenz.-Ind. 25, pag. 37. 550) SCHEIBLER, l. c. pag. 185. 551) DUPONT, Agenda du fabricant de sucre. 552) PÉRIER, Chem. Centralbl. 1889, pag. 123. 553) LANDOLT, Zeitschr. d. Ver. 38, pag. 29. 554) NASINI u. VILLAVECCHIA, Oester. Zucker-Zeitschr. 1892, pag. 58; Gazetta chimica 22, 1, pag. 97; Ber. 25 Ref., pag. 442. 555) PRIBRAM, Ber. 20, pag. 1849. 556) ANDREWS, Chem. Centralbl. 1890, 1, pag. 20. 557) TARNSTEINER, Ber. 23, pag. 3570. 558) HERLES, Zeitschr. d. Ver. 1890, pag. 985. 559) SABANEJEFF u. ANTUSCHEWITZ, Ber. 26, Ref., pag. 367. 560) CROSS, BEVAN u. ISAAKS, s. STONE, Chem. News 1894, 70, pag. 117. 561) MYLIUS, Ber. 21 Ref., pag. 33. 562) STONE u. TOLLENS, Ann. Chem. 249, pag. 233. 563) GÜNTHER, Götting. Dissert. 1895, pag. 20. 564) DE CHALMOT, Amer. Chem. Journ. 15, pag. 28. 565) CROSS, BEVAN u. BEADLE, Ber. 26, pag. 2520. 566) BEYTHIEN, PARCUS u. TOLLENS, Ann. Chem. 255, pag. 224. 567) E. FISCHER u. LAYCOCK, Ber. 22, pag. 101.

568) MAUMENÉ, Zeitschr. d. Ver. 1888, pag. 57. 569) ECKLEBEN, Zeitschr. d. Ver. 1890, pag. 817. 570) HERZFELD, Zeitschr. d. Ver. 1893, pag. 745. 571) DONATH, Zeitschr. d. Ver. 1894, b, pag. 700. 572) BORDT, Zeitschr. d. Ver. 1894, b, pag. 703. 572a) v. LIPPMANN, Ber. 27, pag. 3408. 572b) MAUMENÉ, Compt. rend. 120, pag. 783. 573) KABLUKOFF u. ZACCONI, Ber. 25 Ref., pag. 499. 574) PRINSEN-GEERLICH'S Zeitschr. d. Ver. 1894, b, pag. 297. 575) GUBBE, Zeitschr. d. Ver. 1884, pag. 1345. 576) WOHL, Ber. 23, pag. 2087; WOHL u. KOLLREP, Ber. 25 Ref., pag. 144. 577) OST, Ber. 24, pag. 1636. 577a) TREVOR, Ber. 25 Ref., pag. 847. 577b) BRÄUTIGAM u. HAUER, Ber. 25 Ref., pag. 863. 578) BISCHOP, Monit. scientif. (4) 2, pag. 641; Ber. 22 Ref., pag. 110. 579) HERZFELD u. PAETOW, Zeitschr. d. Ver. 1891, pag. 678. 580) SCHACHTRUPP u. SPUNT, Pharm. Centralh. 34, pag. 148. 581) WEHMER, Landw. Vers.-Stat. 40, pag. 470. 582) PECHT, Chem. Centralbl. 1889, pag. 509. 583) STROMEYER, Arch. d. Pharm. (3) 25, pag. 229. 584) ZUNTZ, Zeitschr. d. Ver. 1894, b, pag. 64. 585) HARLEY, Deutsche Zuckerind. 1894, pag. 274, 873. 586) OLLIVER, Deutsche Zuckerind. 1894, pag. 1394. 586a) v. WERTHER, Diss., Halle 1886. 586b) F. LEHMANN, Journ. f. Landw. 1887, pag. 113. 587) O'SULLIVAN, Chem. Centralbl. 1892, 2, pag. 222; O'SULLIVAN u. THOMPSON, Journ. Chem. Soc. 57, pag. 834. 587a) E. FISCHER und LINDER, Ber. 28, pag. 984. 588) HENNINGER und SANSON, Ber. 21 Ref., pag. 186. 589) SCHARDINGER, Ber. 24 Ref., pag. 150; Monatsh. f. Chem. 11, pag. 545. 590) MARCANO, Ber. 22 Ref., pag. 401. 591) LIESENBERG und ZOPF, Chem. Centralblatt 1893, 1, pag. 104. 592) TAMMANN, Zeitschr. f. physiol. Chem. 16, pag. 271. 593) STROMEYER, Arch. d. Pharm. (3) 25, pag. 229. 594) ZSCHEYE u. MANN, Zeitschr. d. Ver. 1893, pag. 968. 595) PETIT, Bull. soc. chim. (3) 9, pag. 558. 596) STONE, Amer. chem. Soc. 16, Nr. 11. 597) CLAASSEN, Zeitschr. d. Ver. 1890, pag. 385. 598) ATHENSTÄDT, Ber. 23, pag. 517. 599) EVERS, Ber. 27, pag. 474. 600) SKRAUP, Ber. 22 Ref., pag. 668; Monatsh. f. Chem. 10, pag. 389. 601) PANORMOW, Ber. 24 Ref., pag. 971. 602) KUENY, Ber. 24 Ref., pag. 578; Zeitschr. f. physiol. Chem. 14, pag. 346. 603) SCHIFF, Ann. Chem. 244, pag. 19. 604) SCHWARTZKOPF, Ber. 25 Ref., pag. 710. 605) MÜLLER u. OHLMER, Deutsche Zucker-Ind. 1892, pag. 419. 606) LINDO, Monit. scientif. 1887, pag. 1087. 607) NEITZEL, Deutsche Zucker-Ind. 19, pag. 441; Zeitschr. d. Ver. 1894, 6, pag. 22. 608) MONNET, Bull. Soc. chim. (3) 1, pag. 83. 609) BATTUT,

WEISBERG u. A., s. STAMMER's Jahresber. 1889, pag. 115. 610) LANDOLT, STAMMER's Jahresber. 1891, pag. 155. 611) Anlage c., Berlin 1892, pag. 34. 612) E. BAUER, Zeitschr. d. Ver. 39, pag. 1066; Zeitschr. f. analyt. Chem. 1892, pag. 711. 613) HERZFELD, STAMMER's Jahresber. 1890, pag. 117. 614) LANDOLT u. RATHGEN, Zeitschr. d. Ver. 38, pag. 51. 615) HERZFELD, Zeitschr. d. Ver. 39, pag. 666. 616) WOLFF, Oesterr. Zuckerzeitschr. 1886, pag. 31. 617) HERLES, Zeitschr. d. Ver. 38, pag. 980. 618) GUBBE, Zeitschr. d. Ver. 1884, pag. 1345. 619) HERZFELD, Zeitschr. d. Ver. 1890, pag. 203. 620) HERZFELD u. KRONE, Zeitschr. d. Ver. 1851, pag. 688. 621) HERZFELD, Zeitschr. d. Ver. 1890, pag. 195. 622) CREYDT, Zeitschr. d. Ver. 1887, pag. 179. 623) GERARD, Zeitschr. d. Ver. 1891, pag. 735. 624) HERZFELD, Zeitschr. d. Ver. 1892, pag. 150. 625) PREUSS u. HERZFELD, Zeitschr. d. Ver. 1888, pag. 722. 626) RATHGEN, Zeitschrift f. analyt. Chem. 27, pag. 433. 627) BISHOP, Zeitschr. d. Ver. 39, pag. 1054. 628) WILEY, in Foods and Food adulterants, 6. Thl. Sugar etc., pag. 741. 629) LINDET, Compt. rend. 109, pag. 115; Ber. 22, pag. 607. 630) O'SULLIVAN u. THOMPSON, Ber. 24, Ref. pag. 676. 630a) FRÜHLING u. SCHULZ, Anleitung, 1. Aufl., pag. 80. 630b) KARCZ, Oest. Ung. Zeitschr. f. Zuckerind. 1894, pag. 21, 557. 630c) STROHMER u. STIFT, Oest. Ung. Zeitschrift f. Zuckerind. 1895, Sep.-Abdr.. pag. 18. 630d) WICHELHAUS, Neue Zeitschr. f. Rübenz.-Ind. 1, pag. 177. 631) HERZFELD, PREUSS, u. GERKEN, Zeitschr. d. Ver. 39, pag. 714. 632) TOLLENS, u. STONE, Ber. 21, pag. 1572. 633) JODLBAUER, Zeitschr. d. Ver. 37, pag. 308. 634) FROLDA, Zeitschr. d. Ver. 1890, pag. 229. 635) SLASSKY, Deutsche Zuckerind. 1893, pag. 1662. 626) HENNIES, Deutsche Zuckerind. 1894, pag. 1010. 637) CLAASSEN, Zeitschr. d. Ver. 1890, pag. 380; Deutsche Zuckerind. 1889, pag. 1589. 638) KROEKER, Zeitschr. d. Ver. 1894, b, pag. 322

Milchzucker. 639) E. FISCHER, Ber. 21, pag. 2631. 640) E. FISCHER, Ber. 26, pag. 2405. 641) PAPPEL u. RICHMOND, Ber. 23 Ref., pag. 662; Journ. Chem. Soc. 57, pag. 754. 642) DENIGÈS, Journ. Pharm. Chim. (5) 27, pag. 413. 643) MUNTZ, Ann. chim. phys. (6) 10, pag. 566. 644) C. VOIT, Zeitschr. f. Biol. 28, pag. 257. 645) CREMER, Zeitschr. f. Biol. 31, Sep.-Abdr., pag. 2. 646) LOBRY DE BRUYN u. FRANCHIMONT, Rec. d. trav. d. Pays-Bas 1893, pag. 286. 647) JONES, Chem. Centralbl. 1889, pag. 30. 648) OST, Ber. 23, pag. 3006. 649) E. FISCHER, Ber. 27, pag. 2985,

650) Cross, Bevan u. Beadle, Ber. 26, pag. 2520. 651) E. Fischer u. Meyer, Ber. 22, pag. 361. 652) E. Fischer u. Reinbrecht, Ann. Chem. 272, pag. 197. 653) E. Fischer, Ber. 27, pag. 673. 654) Schmöger, Ber. 24, pag. 1452. 655) Skraup, Monatsh. f. Chem. 10, pag. 389; Ber. 22 Ref., pag. 668; s. a. Kueny, Zeitschr. f. physiol. Chem. 14, pag. 346. 656) Panormow, Ber 24 Ref., pag. 971. 657) Bourquelot u. Troisier, Ber. 24 Ref., pag. 163. 658) Voit, Ber. 25 Ref., pag. 914. 659) Denigès, u. Bonnant, Journ. Pharm. Chem. (5) 17, pag. 363, 411. 660) Knowles u. Wilson, Ber. 24 Ref., pag. 535; Chem. News. 63, pag. 191. 661) Vieth, Chem. Centralbl. 1888, pag. 690. 662) Schmöger, Ber. 24. pag. 3610. 663) Monnet, Bull. Soc. chim. (3) 1, pag. 83.

Maltose. Isomaltose bis Cellulosin. 664) Reinke, Zeitschr. f. Spiritus-Ind. 16, pag. 18. 665) Effront, Moniteur scientif. 1890 Sep.-Abdr., pag. 13; Bull. Soc. chim. (3) 4, pag. 337; s. a. Märcker, Das Flusssäureverfahren in der Spiritusfabrikation. Berlin 1891, Soxhlet, Zeitschr. d. landwirthsc. Ver. in Bayern 1890, Juliheft. 666) Lindet, Compt. rend. 108, pag. 453; Ber. 22 Ref., pag. 254. 667) Bourquelot, Ber. 20 Ref., pag. 292. 668) E. Fischer, Ber. 27, pag. 2985. 668a) Lintner u. Kröber, Ber. 28, pag. 1050. 669) Grimaux u. Lefèvrre, Bull. Soc. chim. (2) 46, pag. 250. 670) E. Fischer, Ber. 23, pag. 3688. 671) Lobry de Bruyn u. van Leents, Rec. d. trav. d. Pays.-Bas. 13, pag. 218. 671a) Herzfeld, Zeitschr. d. Ver. 1895, 2, pag. 234. 672) Linossier u. Roux, Ber. 23 Ref., pag. 387. 673) Amthor, Zeitschr. physiol. Chem. 12, pag. 558. 674) E. Fischer u. Meyer, Ber. 22, pag. 1941. 675) E. Fischer u. Reinbrecht, Ann. Chem. 272, pag. 197. 675a) Ling u. Baker, Chem.-Ztg. 1895, No. 12, Ber. 28, pag. 1019. 676) Skraup, Ber. 22 Ref., pag. 669; Monatsh. f. Chem. 10, pag. 389. 677) Kueny, Zeitschr. f. physiol. Chem. 14, pag. 346. 678) Panormow, Ber. 24 Ref., pag. 971. 679) E. Fischer, Ber. 27, pag. 673. 680) Evers, Ber. 27, pag. 474. 681) Scheibler u. Mittelmeyer, Ber. 23, pag. 3060; 24, pag. 301. 682) Külz u. Vogel, Zeitschr. f. Biol. 23, Sep.-Abdr., pag. 108. 683) Lintner, Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen 1893, pag. 6, citirt nach 684. 684) Lintner u. Düll, Zeitschr. f. angew. Chem. 1892, pag. 262; Ber. 26, pag. 2533. 685) Lintner, Centralbl. f. Agric. Chem. 23, pag. 213. 686) Bau, Chem.-Ztg. 1893, No. 29, pag. 499. 686a) Lintner, Chem. Centralbl. 1895, 1, pag. 271; Ber. 28, pag. 1019.

687) MICHAUD u. TRISTAN, Chem. Centralbl. 1893, 1, pag. 2; American. Chem. 14, pag. 548. 687a) STONE u. LOTZ, Amer. chem. journ. 17, No. 5, Sep.-Abdr. 688) BÖNING, Dorpater Dissert. (med.) 1888. 689) BOURQUELOT, Ber. 23 Ref., pag. 732; Bull. Soc. chim. (3) 5, pag. 788; Compt. rend. 108, pag. 568; 111, pag. 534, 578. 690) BOURQUELOT, Ber. 22 Ref., pag. 296. 691) MAQUENNE, Ber. 24, pag. 554. 692) BOURQUELOT, Bull. Soc. chim. (3) 11, pag. 353. 693) WINTERSTEIN, Zeitschr. f. physiol. Chem. 19, pag. 70. 694) SCHEIBLER u. MITTELMEIER, Ber. 22, pag. 1678, 3118; 23, pag. 1438. 695) BAU, Chem.-Ztg. 1894, pag. 1794. 696) ALEKHIN, Ber. 22 Ref., pag. 759. 697) MAQUENNE, Bull. Soc. chim. (3) 9, pag. 723. 697a) E. FISCHER, Ber. 27, pag. 2488. 698) VILLIERS, Bull. Soc. chim. (3) 5, pag. 470.

Raffinose. Melezitose, Stachyose. 699) DE VRIES, Compt. rend. 106, pag. 751. 700) TOLLENS u. F. MAYER, Ber. 21, pag. 1566. 701) BROWN u. MORRIS, Chem. Centralbl. 1888, pag. 891. 702) SCHEIBLER, Ber. 22, pag. 3121. 703) v. LIPPMANN, Zeitschr. d. Ver. 1888, pag. 1232. 704) DELTOUR, Zeitschr. d. Ver. 1893, pag. 1054. 705) BEYTHIEN, PARCUS u. TOLLENS, Zeitschr. d. Ver. 39, pag. 917. 706) HERZFELD, D. Zuckerind. 14, pag. 202. 707) CECH, Oesterr. Zuckerzeitschr. 1889, pag. 26. 708) PASSMORE, Ber. 24 Ref., pag. 401. 709) E. SCHULZE u. FRANKFURT, Ber. 27, pag. 64. 710) RICHARDSON u. CRAMPTON, Ber. 19, pag. 1180. 711) HERZFELD, Zeitschr. d. Ver. 1892, pag. 150. 712) LINDET, Bull. Soc. chim. (3) 3, pag. 413, 682. 713) WEISBERG, Zeitschr. d. Ver. 1891, pag. 225. 714) E. SCHULZE u. FRANKFURT, Ber. 27, pag. 64. 715) KANONNIKOFF, Ber. 24 Ref., pag. 971. 716) BERTHELOT u. MATIGNON, Ann. chim. phys. (6) 21, pag. 409. 717) SCHEIBLER, Ber. 19, pag. 2872. 718) HERZFELD, STAMMER's Jahresber. 1890, pag. 135. 719) KOYDL, Zeitschr. f. angew. Chem. 1892, pag. 309. 720) GANS u. TOLLENS, Ann. Chem. 249, pag. 223. 721) HÄDICKE u. TOLLENS, Ann. Chem. 238, pag. 308. 722) SCHEIBLER u. MITTELMEIER, Ber. 22, pag. 1678, 3118. 723) LINDET, Ber. 22 Ref., pag. 823. 724) HERZFELD, Zeitschr. d. Ver. 1888, pag. 720. 725) BERTHELOT, Compt. rend. 108, pag. 548. 726) LOISEAU, Compt. rend. 109, pag. 614. 727) BAU, Chem.-Ztg. 1894, pag. 1794. 728) BEYTHIEN und TOLLENS, Ann. Chem. 255, pag. 195. 729) BURCKHARDT, Chem.-Ztg. 1888, pag. 39. 730) LINDET, Bull. Soc. chim. (3) 3, pag. 413. 731) TOLLENS,

Zeitschr. d. Ver. 39, pag. 748. 732) PFEIFFER u. LANGEN, Ber. 21 Ref. pag. 158. 733) SCHEIBLER u. MITTELMEIER, Ber. 23, pag. 1438. 734) E. SCHULZE u. FRANKFURT, Ber. 27, pag. 64. 735) GUNNING, Zeitschr. f. analyt. Chem. 1889, pag. 45. 736) SCHEIBLER, Ber. 19, pag. 2872. 737) WORTMANN, STAMMER's Jahresber. 1889, pag. 178. 738) ALEKHIN, Bull. Soc. chim. (2) 46, pag, 824; Ber. 22 Ref., pag. 759; Ann. chim. phys. (6) 18, pag. 532. 739) MAQUENNE, Bull. Soc. chim. (3) 9, pag. 612, 723. 740) v. RAUMER, Zeitschr. f. analyt. Chem. 33, pag. 397. 741) E. SCHULZE u. v. PLANTA, Landw. Vers. Stat. 35, pag. 473; Ber. 23, pag. 1692; 24, pag. 2705.

Pentosane. 742) STEIGER u. E. SCHULZE, Ber. 23, pag. 3110. 743) O'SULLIVAN, Journ. Chem. Soc. 1890, pag. 59; Ber. 23 Ref., pag. 244. 744) WHEELER u. TOLLENS, Ann. Chem. 254, pag. 304, s. daselbst mehr. Citate. 745) FLINT u. TOLLENS, Landw. Vers.-Stat. 42, pag. 405, s. a. Citat 198. 746) ALLEN u. TOLLENS, Ann. Chem. 260, pag. 289. 746a) LÖW, ISHII, TSUJI u. OKAMURA, Landw. Vers.-Stat. 45, pag. 433. 747) LINK u. VOSWINKEL, Pharm. Centralh. 1893, pag. 253; Ber. 24, pag. 2285 Anm. 748) GÜNTHER u. TOLLENS, Ber. 24, pag. 3583. 749) COUNCLER, Chem.-Ztg. 1892, pag. 1719. 749a) BADER, Chem.-Ztg. 1895, pag. 55, 78. 750) DE CHALMOT, Amer. chem. Journ. 15, pag. 21, 276. 750a) DE CHALMOT, Amer. chem. Journ. 16, pag. 218, 229. 750b) STIFT, Oesterr. Ung. Zeitschr. f. Zuckerind. 1895, Sep.-Abdr., pag. 13. 751) E. SCHULZE, Ber. 24, pag. 2277. 752) STONE, Ber. 25, pag. 563.

Stärke. 753) BROWN u. HERON, Ber. 24 Ref., pag. 723. 754) WILEY, Botanical Gazette 14, pag. 71. 755) MACH u. PORTELE, Landw. Vers.-Stat. 41, pag. 283. 757) SAPOSCHNIKOFF, Chem. Centralbl. 1889, 2, pag. 371. 758) BOKORNY, Chem. Centralbl. 1889, 2, pag. 292. 759) BOKORNY, Chem. Centralbl. 1891, 2, pag. 120. 760) BÖHM, Chem. Centralbl. 1889, 1, pag. 526. 761) BROWN u. MORRIS, Journ. chem. Soc. 63, pag. 604. 761a) HANEMANN, Chem.-Ztg. 1895, pag. 219. 762) HANAUSEK, Chemiker-Ztg. 1894, pag 609. 763) MYLIUS, Zeitschr. f. physiol. Chem. 11, pag. 332. 763a) BRÖSSLER, DINGL. polyt. Journ. 295, pag. 37. 764) RODEWALD, Landw. Vers.-Stat. 45, pag. 201. 765) GASTINE, Bull. Soc. chim. (2) 50, pag. 172. 766) LINTNER, Chem. Centralbl. 1889, 1, pag. 625; 1890, 1, pag. 500. 767) WITTMACK, Zeitschr. f. angew.

Chem. 1894, pag. 294. 768) MEUSEL, Quellkraft d. Rhodanate, Gera 1886, pag. 10. 769) ZULKOWSKY, Ber. 23, pag. 3295. 770) LINTNER, Ber. 23 Ref., pag. 701; Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, pag. 546. 771) v. ASBOTH, Chemiker-Ztg. 16, pag. 1517, 1560. 772) CROSS, BEVAN u. BEADLE, Ber. 26, pag. 2520. 773) PETIT, Chem. Centralbl. 1892, 2, pag. 164; Compt. rend. 114, pag. 1375. 774) WOHL, Ber. 23, pag. 2101. 775) SCHEIBLER u. MITTELMEIER, Ber. 24, pag. 301. 776) BERGÉ, Ber. 22 Ref., pag. 616. 777) KOPP, Chem. Centralbl. 1890, 1, pag. 422. 778) FLOURENS, Ber. 23 Ref., pag. 461. Compt. rend. 110, pag. 1204. 779) LINTNER, Briefl. Mittheil. 779a) BROWN u. MORRIS, Journ. chem. Soc. 1895, 1, pag. 309. 780) BAGINSKY, Ber. 23 Ref., pag. 27. 781) VILLIERS, Bull. Soc. chim. (3) 5, pag. 470; Chem. Centralbl. 1891, 1, pag. 830. 782) STUTZER u. ISBERT, Zeitschr. f. physiol. Chem. 12, pag. 73. 783) KELLNER, MORI u. NAGASKA, Zeitschr. f. physiol. Chem. 14, pag. 297. 784) Chem. Centralbl. 1893, 1, pag. 43. 785) BÉCHAMP, Bull. Soc. chim. (3) 7, pag. 753. 786) EBSTEIN u. C. SCHULZE, Arch. f. pathol. Anat. 134, pag. 475. 787) REICHLER, Bull. Soc. chim. (3) 1, pag. 286. 788) LINTNER u. ECKHARDT, Journ. f. pr. Chem. 41, pag. 91. 789) LINTNER u. DÜLL, Ber. 26, pag. 2533. 790) SCHIFFERER, Baseler Dissert., pag. 33, 37. 791) LINTNER, Chem. Centralbl. 1892, 1, pag. 740. 792) SCHEIBLER u. MITTELMEIER, Ber. 26, pag. 2930. 793) BROWN u. MORRIS, Ber. 22 Ref., pag. 740; 24 Ref., pag. 723. 794) KUENY, Ber. 24 Ref., pag. 579. 794a) MITTELMEIER, Mittheil. d. Vers.-Stat. f. Brauerei in Wien, 1895, 7. H., Sep.-Abdr. 795) HUPPERT, Zeitschr. f. physiol. Chem. 18, pag. 137. 796) EFFRONT, Bull. Soc. chim. (3) 4, pag. 337; 5, pag. 149 etc.; Ber. 24 Ref., z. B. pag. 190; Moniteur scientif. 1890, Sep.-Abdr., pag. 30. 797) MÄRCKER, Das Flusssäure-Verfahren in der Spiritusfabrikation, Berlin 1891, z. B. pag. 97. 798) SOXHLET, Zeitschrift d. landwirth. Ver. in Bayern. Juliheft 1890. 799) SCHEIBLER u. MITTELMEIER, Ber. 23, pag. 3060. 800) MÖRNER u. SJÖQVIST, s. HUPPERT, Zeitschr. f. physiol. Chem. 18, pag. 147. 800a) SOSKIN, Kritische Geschichte v. d. Lehre v. d. Fettbildung. Journ. f. Landwirtsch. 1894, pag. 157. 800b) G. KÜHN u. KELLNER, Landw. Vers.-Stat. 44, pag. 257, 559. 801) ROBERTS, Journ. Chem. Soc. 66, pag. 398. 802) STOCKS, Chem. News 1888, pag. 183. 803) SEYFERT, Ber. 21 Ref., pag. 298. 804) ROÜVIER, Ber. 25 Ref., pag. 110, 501, 724; 26 Ref., pag. 816. 805) LINTNER, Ber. 21 Ref., pag. 454. 806) GUIGNET, Ber. 28 Ref.,

pag. 687. 807) Ber. 25 Ref., pag. 240. 808) MÄRCKER, Spiritusfabrik., 5. Aufl., Berlin 1890, pag. 77. 809) STONE, Amer. chem. Soc. 16, Nr. 11, Sep.-Abdr. 810) HÖNIG, Ber. 23 Ref., pag. 710; Chem.-Ztg. 14, pag. 868, 902. 811) LECLERC, Ann. de la Science agronomique 1889, 1, pag. 455; Chem. Centralbl. 1890, 2, pag. 124. 812) BAUDRY, Chem. Centralbl. 1892, 2, pag. 339, 509. 813) SAARE, Chem. Centralbl. 1892, 2, pag. 639. 814) DELTOUR, Chem. Centralbl. 1893, 1, pag. 590. 814a) KÜSTER, Ann. Chem. 283, pag. 360; Ber. 28, pag. 783. 814b) MYLIUS, Ber. 28, pag. 385. 815) GUICHARD, Bull. Soc. chim. (3) 7, pag. 554. 816) SCHREIB, Ber. 22 Ref., pag. 36. 817) v. ASBOTH, Chem.-Ztg. 12, pag. 693; 13, pag. 591. 818) LINTNER, Chem. Centralbl. 1888, pag. 778. 819) MONHEIM, Chem. Centralbl. 1888, pag. 425. 820) v. MILKOWSKI, Zeitschr. f. anal. Chem. 1890, pag. 134. 821) SPENCE, Chem.-Ztg. 1888 Ref., pag. 79.

Glycogen. Gummi aus Hefe. Dextran. Paradextran. 822) HUPPERT, Zeitschr. f. physiol. Chem. 18, pag. 137, 144. 823) s. Citat 822. 824) CRAMER, Zeitschr. f. Biol. 24, pag. 67. 825) KEMMERICH, Centralbl. f. Agr.-Chem. 23, pag. 176. 826) DEMANT, Zeitschr. f. physiol. Chem. 11, pag. 142. 827) GIRARD, PFLÜGER's Archiv 41, pag. 294. 828) SAAKE, Zeitschr. f. Biol. 29, pag. 428. 829) BORUTTAU, Zeitschr. f. phys. Chem. 18, pag. 513. 830) KÜLZ, Zeitschr. f. Biol. 22, pag. 191, Festschr. Marburg, daselbst viele Citate. 830a) KAUFMANN, Compt. rend. 120, pag. 567. 831) LAURENT, Centralbl. f. Agr.-Chem. 1891, pag. 358. 832) CREMER, Münchener Mediz. Wochenschr. 1893, No. 26, Sep.-Abdr. 833) KÜLZ, Festschr. (cf. Cit. 830), pag. 27. 834) C. VOIT, Ber. 25 Ref., pag. 914; Zeitschr. f. Biol. 25, pag. 543; 28, pag. 244. 835) CREMER, Zeitschr. f. Biol. 29, pag 484, Sep.-Abdr., pag. 19. 836) MINKOWSKI, Arch. f. exp. Path. u. Anat. 31, pag. 158. 837) F. VOIT, Zeitschr. f. Biol. 28, pag. 353; 29, pag. 146. 838) CREMER, Habilitationsschr. München 1893, pag. 62; Münchener Ges. f. Morphol. u. Physiol. 1893, H. 1. 839) FRENTZEL, Chem.-Ztg. 1894, Rep., pag. 105. 840) KÜLZ, Festschr. (cf. Cit. 830), pag. 33, 35. 841) NEBELTHAU, Zeitschr. f. Biol. 28, pag. 138. 842) SABANEJEFF, Zeitschr. f. phys. Chem. 5, pag. 192. 843) FRÄNKEL, PFLÜGER's Archiv 24, pag. 88. 844) PANORMOW, Ber. 24 Ref. pag. 971. 845) KÜLZ u. VOGEL, Zeitschr. f. Biol. 23, pag. 100, 108. 846) CREMER, Zeitschr. f. Biol. 31, pag. 181. 847) EBSTEIN u. C. SCHULZE, Archiv f. pathol. Anat. 134, pag. 475. SCHIERBECK, Skandin. Arch. f. Physiol. citirt

nach Ebstein u. Schulze. 848) Koch u. Hosäus, Centralbl. f. Bacteriol. 16, pag. 145. 849) Kramer, Monatsh. f. Chem. 10, pag. 467. 850) Wegner, Zeitschr. d. Ver. 1890, pag. 789. 851) Hessenland, Zeitschr. d. Ver. 1892, pag. 671. 852) Salkowski, Ber. 27, pag. 497; Salkowski, Zeitschr. f. physiol. Chem. 13, pag. 506. 853) Däumichen, Zeitschr. d. Ver. 1890, pag. 701. 854) Winterstein, Ber. 26, pag. 3098. 854a) Winterstein, Ber. 28, pag. 774. 854b) Champion, Compt. rend. 75, pag. 1526; Husemann, Pflanzenstoffe, 2. Aufl., pag. 285. 854c) Pellet, s. Cit. 854b. 854d) Husemann, Pflanzenstoffe, 2. Aufl., pag. 285.

Lävulan. Inulin. Lävosin. Lävulin bis Sinistrin. 855) Wohl, Ber. 23, pag. 2094. 856) v. Lippmann, Ber. 25, pag. 3216. 857) Brown u. Morris, Ber. 24 Ref., pag. 723. 857a) Düll u. Lintner, Chem.-Ztg. 1895, pag. 166. 858) Tanret, Bull. Soc. chim. (3) 9, pag. 200, 227. 859) C. Voit, Zeitschr. f. Biol. 28, pag. 257 Anm. 860) Béchamp, Bull. Soc. chim. (3) 9, pag. 213. 861) Green, Centralbl. f. Agric.-Chem. 1890, pag. 716. 862) Tanret, Compt. rend. 117, pag. 50. 863) Tanret, Compt. rend. 112, pag. 293. 864) E. Schulze u. Frankfurt, Ber. 27, pag. 65. 864a) E. Schulze u. Frankfurt, Ber. 27, pag. 3525. 865) Ekstrand u. Johanson, Ber. 20, pag. 3310; 21, pag. 594. 866) Ekstrand u. Mauzelius, Ber. 23 Ref., pag. 65. 867) Keller, Dissert. Münster 1894.

Galactan. Mannan. Pflanzenschleim. Pectinstoffe. Gummistoffe. 868) E. Schulze, Landw. Vers.-Stat. 41, pag. 207; Ber. 25, pag. 2213. 869) E. Schulze, Steiger u. Maxwell, Landw. Vers.-Stat. 39, pag. 269. 870) Maxwell, Landw. Vers.-Stat. 36, pag. 15. 871) Maxwell, Amer. chem. Journ. 12, No. 1, Sep.-Abdr. 872) Winterstein, Ber. 25, pag. 1237. 873) Reiss, Landw. Jahrbücher. 1889, pag. 711; Ber. 22, pag. 609. 874) Gans u. Tollens, Ber. 21, pag. 2150; Ann. chem. 249, pag. 256. 875) E. Fischer u. Hirschberger, Ber. 22, pag. 365. 876) E. Schulze, Ber. 23, pag. 2579. 877) E. Schulze, Zeitschr. f. physiol. Chem. 16, pag. 422. 878) Voswinkel, Chem. Centralbl. 1891, 2, pag. 766. 879) v. Raumer, Zeitschr. d. Ver. 1890, pag. 21. 880) Pohl, Zeitschr. f. physiol. Chem. 14, pag. 150. 881) Heinricher, Chem.-Ztg. 1889, Rep., pag. 61. 882) Mangin, Compt. rend. 107, pag. 144; 109, pag. 579. 883) Tromp de Haas, Göttinger Diss. 1894.

884) REGNAULT, Arch. d. Pharm. 17, pag. 63, das. nach Journ. de Pharm. 24, pag. 401. 885) REICHARDT, Ber. 8, pag. 807. 886) R. W. BAUER, Journ. pr. Chem. (2) 30, pag. 367. 887) HERZFELD, Zeitschr. d. Ver. 1890, pag. 681. 888) HERZFELD, Zeitschr. d. Ver. 1891, pag. 671. 889) WINTER, Zeitschr. d. Ver. 1888, pag. 785. 890) WOHL u. NISSEN, Zeitschr. d. Ver. 1889, pag. 924. 891) HERZFELD, Zeitschr. d. Ver. 1891, pag. 295, 667. 892) WEISBERG, Zeitschr. d. Ver. 1890, pag. 25. 892a) ANDRLIK, Chem. Centralbl. 1895, 1, pag. 833. 893) BAUER, Ber. 26, pag. 498. 894) BAUER, Ber. 26, pag. 1015; Landw. Vers.-Stat. 41, pag. 477. 895) HELLRIEGEL u. HERZFELD, Zeitschr. d. Ver. 1890, pag. 771. 895a) BERTRAND u. MALLÈVRE, Bull. soc. chim. (3) 13, pag. 77, 252. 895b) MANGIN, Compt. rend. 115, pag. 260. 896) O'SULLIVAN, Journ. Chem. Soc. 59, pag. 1029.

Cellulose, Oxycellulose, Lignin, Huminstoffe. 896a) CROSS u. BEVAN, Cellulose, an outline of the chemistry of the structural elements of plants. Lond. 1895. 896b) GILSON, la Cellule 9, 2. H. 896c) E. SCHULZE, Zeitschr. f. physiol. Chem. 19, pag. 64. 896d) E. SCHULZE, z. B. Zeitschr. f. phys. Chem 16, pag. 423, 428; E. SCHULZE u. WINTERSTEIN, ebendas. 16, pag. 434. 897) S. über Natron- u. Sulfit-Cellulose: HOFMANN, Handb. d. Papierfabrikation; HOYER, die Fabrikation des Papiers; SCHUBERT, die Cellulose-Fabrikation. Berlin 1892. 898) BENEDICT u. BAMBERGER, Wien. Akad. Ber. 99, 2b pag. 295. 899) GÜNTHER, DE CHALMOT u. TOLLENS, Ber. 24, pag. 3583. 900) FLINT u. TOLLENS, Landw. Vers.-Stat. 42, pag. 402. 901) WINTERSTEIN, Ber. 26, pag. 362. Zeitschr. f. psysiol. Chem. 18, pag. 43. 902) SCHÜTZE, Chem. Centralbl. 1889, 2, pag. 588. 902a) HOPPE-SEYLER, Ber. 27, pag. 3329. 903) AMBRONN, Fortschr. d. Thierchem. citirt nach 901. 904) DREYFUSS, Zeitschr. f. physiol. Chem. 18, pag. 358. 905) WINTERSTEIN, Ber. d. D. bot. Ges. 1893, pag. 441. 906) TSCHIRCH, citirt nach 905. 907) GILSON, la Cellule 1894, 11, 1. H. Sep.-Abdr. 908) GILSON, Bull. Soc. chim. (3) 11, pag. 1109. 909) WINTERSTEIN, Ber. 27, pag. 3113. 910) GILSON, la Cellule 9, 2. H. Sep.-Abdr. 911) WINTERSTEIN, Zeitschr. f. physiol. Chem. 17, pag. 391. 912) GUICHARD, Bull. Soc. chim. (3) 7, pag. 554. 913) TAUSS, DINGLER's polytechn. Journ. 273, pag. 276. 914) HOPPE-SEYLER, Zeitschr. f. physiol. Chem. 13, pag. 66. 915) HOPPE-SEYLER, ebendas. pag. 77. 916) HOFFMEISTER, Landw.

Jahrb. 17, pag. 248, Ber. 26 Ref. pag 497. 917) s. z. B. HOFFMEISTER, Chemiker-Zeit. 1888, pag. 1263; CROSS u. BEVAN, Chem.-Zeit. 1890, Rep. pag. 58. 918) TAUSS, Chem. Centralbl. 1890, 2, pag. 187. 919) CROSS u. BEVAN, Chem. News 63, pag. 66, Chem. Centralbl. 1891, 1, pag. 534. 920) CROSS, BEVAN u. BEADLE, Ber. 26 Ref., pag. 2520. 921) HOFFMEISTER, Landw. Jahrbücher 1889, pag. 774. 922) BROWN u. MORRIS, Journ. Chem. Soc. 57, pag. 503. 923) BROWN, Ber. 25 Ref., pag. 688; Bull. Soc. chim. (3) 10, pag. 335. 924) KALLIVODA V. FALKENSTEIN u. BÖHM, Ber. 26 Ref., pag. 958. 925) HÖNIG u. SCHUBERT, Ber. 18, pag. 614; 19, pag. 748. 926) STERN, Chemiker-Zeit. 1894, pag. 1853. 927) WILL, Ber. 24, pag. 400. 928) HADOW, Journ. Chem. Soc. 7, pag. 210. 929) NASTVOGEL, Ann. Chem. 248, pag. 85. 930) F. FISCHER's Handb. d. chem. Technologie, Leipzig 1893, pag. 554. 931) s. 930, ferner SANFORD, Monit. scient. 1894, pag. 217. 932) VOSWINKEL, Chemiker-Zeit. 1894, pag. 612. 933) VINCENT in WURTZ' Diction. de Chim. 2. Suppl., pag. 1028; s. a. BÖCKMANN, das Celluloid. Wien 1894. Chem.-Zeit. 1894, pag. 1112. 934) STOCKLER, Chemiker-Zeit. 1888, pag. 1730. 935) CROSS u. BEVAN, Journ. Chem. Soc. 57, pag. 1; Chem. Centralbl. 1889, 2, pag. 790; 1890, 1, pag. 21; 1892, 1, pag. 433; Ber. 25 Ref., pag. 432. 936) FRANCHIMONT, Ber. 12, pag. 1941; 14, pag. 1290. 937) CROSS u. BEVAN, Ber. 25 Ref., pag. 432; 26, pag. 1090. 938) CROSS u. BEVAN, Ber. 26 Ref., pag. 378. 939) PEARS, Chem. Centralbl. 1892, 2, pag. 401. 940) CROSS, BEVAN u. BEADLE, Journ. Chem. Soc. 63, pag. 837, Ber. 26, pag. 1090. 941) CROSS u. BEVAN, Ber. 26 Ref., pag. 988. 942) CROSS u. BEVAN, Chemiker-Zeit. 1893, pag. 673. 943) CROSS u. BEVAN, Journ. Chem. Soc. 55, pag. 199; Chem. News 58, pag. 215. 944) LIFSCHÜTZ, Ber. 24, pag. 1186; 25 Ref., pag. 921. 945) HOFFMEISTER, Landw. Jahrbücher 17, pag. 239. 946) PFEIFFER, Centralbl. f. Agric.-Chem. 1889, pag. 328. 946a) CROSS u. BEVAN, Journ. chem. soc. 55, pag. 199; Chem. News 58, pag. 215. 947) LANGE, Zeitschr. f. physiol. Chem. 14, pag. 283, 328. 948) HOPPE-SEYLER, Zeitschr. f. physiol. Chem. 13, pag 70. 949) SCHRÖDER, Zeitschr. f. angew. Chem. 1892, pag. 172; Chem. Centralbl. 1892, 1, pag. 682. 949a) BADER, Chem.-Ztg. 1895, pag. 856. 950) WÄTTENBERG, Journ. f. Landwirthsch. 1880, pag. 273. 951) HOLDEFLEISS, s. a. BIELER u. SCHNEIDEWIND (MÄRCKER), Die Vers.-Stat. Halle 1892, pag. 18. 951a) STIFT, Oest.-ung. Zeitschr. f. Zuckerind. 1895, Sep.-Abdr., pag. 11. 952) WITHERS, Chem.-

Ztg. 1890 Rep., pag. 133. 953) Hönig, Chem.-Ztg. 1890, pag. 868, 902. 954) Huston u. Mc. Bride, American Experiment Station Record 1894, pag. 560. 955) Gabriel, Zeitschr. f. physiol. Chem. 16, pag. 370; Chem.-Ztg. 1892 Rep., pag. 132. 955a) Huston u. Mc. Bride, Amer. Exper. Station Record 1894, pag. 560. 956) Witz, Bull. de la Soc. industrielle de Rouen 1882, pag. 416; 1883, pag. 169. 957) Nastjukoff, Bull. de la Soc. ind. de Mulhouse 1892, pag. 493. 958) Cross u. Bevan, Chem. News 46, pag. 240; 63, pag. 210. 958a) Sacc, Ann. chim. phys. (2) 25, pag. 218. 958b) Porter, Ann. Chem. Pharm. 71, pag. 115. 959) Lindsey u. Tollens, Ann. Chem. 267, pag. 366. 960) Flint u. Tollens, Ann. Chem. 272, pag. 288. 961) Fessenden, Chem.-Ztg. 1892 Rep., pag. 118. 962) Cross, Bevan u. Beadle, Ber. 26, pag. 2520. 963) Dieselben, Ber. 27, pag. 1061. 964) Tromp de Haas, Gött. Dissert. 965) Cross u. Bevan, Journ. Chem. Soc. 55, pag. 213; Chem. News 64, pag. 63. 965a) Cross, Bevan u. Beadle, Ber. 26, pag. 2520. 966) Pears, Journ. Chem. soc. 63, pag. 964. 967) Cross u. Bevan, Journ. Chem. Soc. 56, pag. 199. 968) Dieselben, Chem. Centralbl. 1892, 2, pag. 401. 969) Niggl, Flora 64, pag. 545. 970) Streeb, Götting. Dissert. 1892, pag. 6. 971) Ihl, Chem.-Ztg. 1890, pag. 34, 304. 972) Nickel, Chem.-Ztg. 1893, pag. 1413; Zeitschr. f. anal. Chem. 33, pag. 468. 972a) Nickel, Ber. 26 Ref., pag. 831. 973) Hanausek, Chem.-Ztg. 1892, pag. 889. 974) Ihl, Chem.-Ztg. 1890, pag. 1571, 1707. 975) v. Höhnel, Chem.-Ztg. 1891 Rep., pag. 258. 976) Lange, Zeitschr. f. physiol. Chem. 14, pag. 15, 217. 977) Benedict u. Bamberger, Monatsh. f. Chem. 11, pag. 260; Chem.-Ztg. 1891, pag. 224. 978) Lindsey u. Tollens, Ann. Chem. 267, pag. 341. 979) Harpf, z. B. Berner Dissert. 1892. 980) Godeffroy u. Coulon, Chem.-Ztg. 1888 Rep., pag. 279; 1889 Rep., pag. 135. 981) Finkener, Chem.-Ztg. 1892 Rep., pag. 126. 982) Berthelot u. André, Ann. chim. phys. (6) 25, pag. 364.

Pentite. Rhamnit. Mannit. 983) E. Fischer u. Stahel, Ber. 24, pag. 538. 984) Bertrand, Bull. Soc. chim. (3) 5, pag. 556, 741. 985) E. Fischer, Ber. 27, pag. 1535. 986) E. Fischer, Ber. 26, pag. 633. 987) Ders., Ber. 27, pag. 2491. 988) M. Schulz u. Tollens, Ber. 27, pag. 1892; M. Schulz, Göttinger Diss. 989) E. Fischer u. Tafel, Ber. 21, pag. 1658. 990) E. Fischer u. Piloty, Ber. 23, pag. 3102. 991) Bourquelot, Compt.

rend. 108, pag. 568. 992) FERRY, Chem. Centralbl. 1889, 1, pag. 541; 1891, 1, pag. 220. 993) MEUNIER, Ann. chim. phys. (6) 22, pag. 412; Chem. Centralbl. 1889, 1, pag. 42; Compt. rend. 107, pag. 910; 108, pag. 408. 994) VINCENT u. DELACHANAL, Compt. rend. 114, pag. 486; Chem. Centralbl. 1892, 1, pag. 619. 995) ROOS, Chem. Centralbl. 1893, 1, pag. 1098. 996) Agric. chem. Centralbl. 1894, pag. 716. 997) KWASNIK, Ber. 25 Ref., pag. 111. 998) KACHLER, Monatsh. f. Chemie. 7, pag. 410. 999) FLÜCKIGER, Chemiker.-Zeit. Rep. 18, pag. 185. 999a) GRÜTZNER u. PECHOLT, Archiv der Pharm. 233, pag. 1. 999b) MONTEVERDE, Centralbl. f. Agric.-Chem. 1894, pag. 777. 1000) E. FISCHER u. HIRSCHBERGER, Ber. 21, pag. 1805. 1001) E. FISCHER, Ber. 23, pag. 3684. 1002) V. WACHTEL, Org. d. Central-Ver. f. Zucker-Industrie. Oesterr. Zuckerzeitschr. 1877, pag. 340. 1003) E. FISCHER, Ber. 23, pag. 930. 1004) KILIANI, Ber. 21, pag. 2714. 1005) v. ZEPHAROVICH, Bull. Soc. chim. (2) 49, pag. 263. 1006) E. FISCHER, Ber. 23, pag. 385. 1007) MÜLLER, Bull. Soc. chim. (3) 11, pag. 329. 1008) DAFERT, Ber. 17, pag. 227. 1008a) CAZENEUVE, Ber. 22 Ref., pag. 685. 1009) IWIG u. HECHT, Ber. 19, pag. 468. 1010) BROWN, Ber. 19 Ref., pag. 258, 463. 1011) E. FISCHER, Ber. 20, pag. 831; 21, pag. 1805; 22, pag. 365. 1012) GLÄSER u. MORAWSKI, Chem. Centralbl. 1889, 2, pag. 787. 1013) EASTERFIELD, Ber. 24 Ref., pag. 763; Journ. chem. Soc. 59, pag. 306. 1014) FRANKLAND und FREW, Chem. Centralbl. 1892, 1, pag. 443. 1015) GUIGNET, Ber. 22 Ref., pag. 687. 1016) DE FORCRAND, Bull. Soc. chim. (3) 7, pag. 236. 1017) MOURGUES, Compt. rend. 111, pag. 111; Chem. Centralbl. 1890, 2, pag. 335. 1018) MAGNANINI, Ber. 23 Ref., pag. 542. 1019) GERNEZ, Compt. rend. 112, pag. 1360; Chem. Centralbl. 1891, 1, pag. 295. 1020) Chem. Centralbl. 1889, 2, pag. 6. 1021) MEUNIER, Compt. rend. 106, pag. 1425; 107, pag. 910 u. s. w. 1022) SKRAUP, Chem. Centralbl. 1889, 2, pag. 443. 1023) PANORMOW, Ber. 24 Ref., pag. 971. 1024) NEGRI, Chem. Centralbl. 1892, 1, pag. 376; Zeitschr. f. Krystallographie 23, pag. 203. 1025) MEUNIER, Compt. rend. 107, pag. 346. 1026) E. FISCHER, Ber. 23, pag. 370. 1027) E. FISCHER, Ber. 23, pag. 383. 1028) Ders., Ber. 27, pag. 1524.

Dulcit. Sorbit. Talit. Rhamnohexit. Heptit bis Nonit. 1029) E. FISCHER u. HERTZ, Ber. 25, pag. 1247.

1030) Crossley, Ber. 25, pag. 2564. 1031) E. Fischer u. Hertz, Ber. 25, pag. 1261. 1032) v. Lippmann, Ber. 25, pag. 3216. 1033) Frankland u. Frew, Chem. Centralbl. 1892 (1), pag. 443. 1034) E. Fischer, Ber. 27, pag. 1524. 1035) Hitzemann u. Tollens, Ber. 22, pag. 1048. 1036) Vincent u. Delachanal, Ber. 22 Ref., pag. 264; 25 Ref., pag. 325; Compt. rend. 108, pag. 147, 354. 1037) Freund, Chem. Centralbl. 1891, 1, pag. 445. 1038) v. Lippmann, Ber. 25, pag. 3219. 1039) Meunier, Ber. 23 Ref., pag. 566; Compt. rend. 111, pag. 49. 1040) Vincent u. Delachanal, Ber. 23 Ref., pag. 567; Compt. rend. 111, pag. 51. 1041) E. Fischer, Ber. 23, pag. 3684. 1042) E, Fischer u. Stahel, Ber. 24, pag. 2144. 1043) Vincent u. Delachanal, Chem. Centralbl. 1889, 2, pag. 869. 1044) Guignet, Ber. 22 Ref., pag. 758. 1045) Gernez, Compt. rend. 113, pag. 1031. 1046) Vincent u. Delachanal, Ber. 23 Ref., pag. 24; Hitzemann u. Tollens, Ber. 22, pag. 1048. 1047) Vincent u. Delachanal, Ber. 23 Ref., pag. 567; Compt. rend. 111, pag. 51. 1048) M. Schulz u. Tollens, Ber. 27, pag. 1892; Schulz, Göttinger Diss. 1049) Meunier, Ann. chim. phys. (6) 22, pag. 412, s. a. Cit. 993. 1050) Vincent u. Delachanal, Ber. 23 Ref., pag. 24. 1051) E. Fischer u. Stahel, Ber. 24, pag. 535. 1052) E. Fischer u. Piloty, Ber. 23, pag. 3102, 3827. 1053) E. Fischer, Ann. Chem. 270, pag. 82. 1054) Maquenne, Bull. Soc. chim. (2) 49, pag. 849; 50, pag. 132, 548. 1055) E. Fischer u. Passmore, Ber. 23, pag. 936. 2231. 1056) Gernez, Compt. rend. 114, pag. 84; Bull. Soc. chim. (3) 7, pag. 346. 1057) Maquenne, Ber. 21 Ref., pag. 403; Ann. chim. phys. (6) 19, pag. 5. 1058) Derselbe, Ber. 21 Ref., pag. 798. 1059) E. Fischer u. Smith, Ann. Chem. 272, pag. 182. 1060) E. Fischer, Ann. Chem. 270, pag. 99. 1061) E. Fischer, Ann. Chem. 270, pag. 107.

Inosit. Quercit. Chinit etc. 1062) Maquenne, Bull. Soc. chim. (2) 48, pag. 162. 1063) Lambert, Chem. Centralbl. 1889, 2, pag. 25. 1064) Girard, Compt. rend. 73, pag. 426; 77, pag. 995. 1065) Flint, Göttinger Dissert. 1892, pag. 55. 1066) Flint u. Tollens, Ann. Chem. 272, pag. 289. 1067) Maquenne,, Ann. chim. phys. (6) 22, pag. 264; Compt. rend. 109, pag. 812, 968; Ber. 24 Ref., pag. 193. 1068) Combes, Compt. rend. 110, pag. 46; Chem. Centralbl. 1890, 1, pag. 424. 1069) Girard, Compt. rend. 110, pag. 84; Chem. Centralbl. 1890, 1,

pag. 424. 1070) MAQUENNE, Bull. Soc. chim. (3) 3, pag. 50. 1071) TANRET, Compt. rend. 109, pag. 908; Chem. Centralbl. 1890, 1, pag. 157. 1072) MAQUENNE u. TANRET, Compt. rend. 110, pag. 86. 1073) BERTHELOT, Ann. chim. phys. (6) 21, pag. 416. 1074) KANONNIKOFF, Journ. pr. Chem. 32, pag. 503. 1075) KILIANI u. SCHEIBLER, Ber. 22, pag. 517. 1076) DESSAIGNES, Ann. Chem. Pharm. 81, pag. 103. 1077) WISLICENUS, Ber. 27, pag. 357. 1078) BAEYER, Ber. 25, pag. 1037. 1079) BAMBERGER u. LODTER, Ber. 24, pag. 1887; 26, pag. 1835.

Saccharine u. Saccharinsäuren. 1081) M. SCHULZ u. TOLLENS, Persönl. Mittheil. 1082) PELIGOT, Ann. chim. phys. (6) 21, pag. 429. 1083) SCHNELLE u. TOLLENS, Ann. Chem. 271, pag. 66. 1084) WALDEN, Ber. 24, pag. 2028. 1085) SCHEIBLER, Ber. 16, pag. 3011. 1086) E. FISCHER, Ber. 22, pag. 2204; 23, pag. 937. 1087) FISCHER u. PASSMORE, Ber. 22, pag. 2733. 1088) SOROKIN, Ber. 21 Ref., pag. 399. 1089) KILIANI u. SANDA, Ber. 26, pag. 1649.

Pentonsäuren. Rhamnonsäure bis Isoarabinsäure. 1090) KILIANI, Ber. 21, pag. 3006. 1091) SCHNELLE, Göttinger Dissert. 1891, pag. 46. 1092) ALLEN u. TOLLENS, Ann. Chem. 260, pag. 312. 1093) E. FISCHER, Ber. 23, pag. 2627. 1094) E. FISCHER u. PILOTY, Ber. 24, pag. 4219. 1095) WOHL, Ber. 26, pag. 744. 1096) ALLEN u. TOLLENS, Ann. Chem. 260, pag. 306. 1097) BERTRAND, Bull. Soc. chim. (3) 5, pag. 556. 1098) E. FISCHER u. PILOTY, Ber. 24, pag. 4214. 1099) RAYMANN, Ber. 21, pag. 2047. 1100) WILL u. PETERS, Ber. 21, pag. 1813. 1101) SCHNELLE u. TOLLENS, Ann. Chem. 271, pag. 68. 1102) E. FISCHER u. MORELL, Ber. 27, pag. 390. 1103) E. FISCHER u. STEWART, Ber. 25, pag. 2555. 1104) BALLO, Ber. 22, pag. 750. 1105) SCHEIBLER u. MITTELMEIER, Ber. 25, pag. 1964. 1106) CONRAD, Ber. 25, pag. 2446.

Hexonsäuren. Gluconsäure. Mannonsäure. Galactonsäure. Gulonsäure. Chitonsäure. Glucuronsäure. Maltol. 1107) SCHNELLE u. TOLLENS, Ann. Chem. 271, pag. 74. 1108) E. FISCHER, Ber. 23, pag. 2625. 1109) E. FISCHER, Ber. 23, pag. 799, 804. 1110) BERG, Bull. Soc. chim. (3) 11, pag. 882 1111) TIEMANN, Zeitschr. d. Ver. 1890, pag. 787. 1112) E. FISCHER n. PASSMORE, Ber. 22, pag. 2730. 1113) E. FISCHER, Ber. 23, pag. 2617.

1114) E. FISCHER, Ber. 23, pag. 370; E. FISCHER u. HIRSCHBERGER, Ber. 22, pag. 3218. 1115) E. FISCHER, Ber. 23, pag. 376. 1116) E. FISCHER u. HERTZ, Ber. 25, pag. 1257. 1117) E. FISCHER, Ber. 23, pag. 935. 1118) E. FISCHER, Ber. 24, pag. 3622. 1119) E. FISCHER, Ber. 27, pag. 1526. 1120) E. FISCHER u. HERTZ, Ber. 25, pag. 1247. 1121) THIERFELDFR, Zeitschr. f. physiol. Chem. 15, pag. 71; Ber. 25 Ref., pag. 83. 1122) E. FISCHER u. PILOTY, Ber. 24, pag. 521. 1123) E. FISCHER u. STAHEL, Ber. 24, pag. 528, 534. 1124) VAN T'HOFF, Die Lagerung d. Atome im Raum. 2. Aufl. Braunschweig 1894, pag. 28. 1124) E. FISCHER u. TIEMANN, Ber. 27, pag. 138. 1126) E. FISCHER u. TAFEL, Ber. 21, pag. 1657. 1127) WILL u. PETERS, Ber. 21, pag. 1815. 1128) E. FISCHER u. PILOTY, Ber. 23, pag. 3104. 1129) E. FISCHER u. MORELL, Ber. 27, pag. 382. 1130) MANN, Göttinger Dissert. 1894. 1131) THIERFELDER, Zeitschr. f. physiol. Chem. 13, pag. 275. 1132) v. UDRANSKI, Zeitschr. f. physiol. Chem. 12, pag. 389. 1133) GÜNTHER u. TOLLENS, Ber. 23, pag. 1751; Landw. Vers.-Stat. 39, pag. 450; DE CHALMOT, Göttinger Dissert. 1891. 1134) HIRSCHL, Ber. 24, pag. 579; Zeitschr. f. physiol. Chem. 14, pag. 377. 1135) KÜLZ, Zeitschr. f. Biologie 27, pag. 247. 1136) LEHMANN, Zeitschr. f. physiol. Chem. 13, pag. 181. 1137) BLUM, Zeitschr. f. physiol. Chem. 16, pag. 514. 1138) NENCKI, Ber. 27, pag. 2732. 1139) BOUTROUX, Ann. chim. phys. (6) 21, pag. 565; Ber. 23 Ref., pag. 686. 1140) E. FISCHER u. PILOTY, Ber. 24, pag. 528. 1141) BRAND, Ber. 27, pag. 808. 1142) KILIANI u. BAZLEN, Ber. 27, pag. 3115. 1142a) KILIANI, Ber. 28, pag. 34.

Heptonsäuren (Gluco-, Manno-, Gala- Fructoheptonsäuren), Rhamnoheptonsäure, Octonsäuren, Nononsäuren, Bionsäuren. 1143) E. FISCHER, Ann. Chem. 270, pag. 70, 87. 1144) KILIANI, Ber. 19, pag. 767. 1145) KILIANI u. DÜLL, Ber. 23, pag. 449. 1146) E. FISCHER, Ber. 23, pag. 937. 1147) DÜLL, Ber. 24, pag. 348. 1148) MAQUENNE, Ber. 21 Ref., pag. 139; Compt. rend. 106, pag. 286. 1149) KILIANI, Ber. 21, pag. 915. 1150) E. FISCHER u. BEHRINGER, Ber. 23, pag. 936. 1151) KILIANI, Ber. 22, pag. 521, 1385. 1152) E. FISCHER, Ber. 27, pag. 3189. 1153) E. FISCHER u. HIRSCHBERGER, Ber. 22, pag. 370. 1154) E. FISCHER u. PASSMORE, Ber. 23, pag. 2226. 1155) E. FISCHER u. HARTMANN, Ann. Chem. 272, pag. 190. 1156) E. FISCHER u. PASSMORE, Ber. 22, pag. 2732. 1157) E. FISCHER u. SMITH, Ann.

Chem. 272, pag. 182. 1158) E. Fischer u. Piloty, Ber. 23, pag. 3102. 1159) E. Fischer, Ann. Chem. 270, pag. 92. 1160) E. Fischer u. Passmore, Ber. 23, pag. 2233. 1161) E. Fischer u. Piloty, Ber. 23. pag. 3827. 1162) E. Fischer, Ann. Chem. 270, pag. 102. 1163) E. Fisgher u. J. Meyer, Ber. 22, pag. 361. 1164) E. Fischer u. J. Meyer, Ber. 22, pag. 1941. 1165) Reinbrecht u. E. Fischer, Ann. Chem. 272, pag. 197. 1166) E. Fischer u. Beensch, Ber. 27, pag. 2478.

Trioxyglutarsäuren. 1167) Kiliani, Ber. 21, pag. 3006. 1168) Kiliani u. Scheibler, Ber. 21, pag. 3276. 1169) Will u. Peters, Ber. 22, pag. 1697. 1170) E. Fischer, Ber. 24, pag. 1844. 1171) E. Fischer u. Piloty, Ber. 23, pag. 4224. 1172) Dieselben, Ber. 24, pag. 4222.

Zuckersäure, (Gluco-, Manno-). 1173) Sohst u. Tollens, Ann. Chem. 245, pag. 1. 1174) Gans u. Tollens, Ann. Chem. 249, pag. 215; Ber. 21, pag. 2148. 1175) E. Fischer u. Piloty, Ber. 24, pag. 527. 1176) Schrötter, Monatsh. f. Chem. 9, pag. 442; Ber. 21 Ref., pag. 658. 1177) E. Fischer u. Piloty, Ber. 23, pag. 937; 24, pag. 521. 1178) E. Fischer u. Crossley, Ber. 27, pag. 394. 1179) Maquenne, Bull. soc. chim. (2) 48, pag. 721. 1180) Kiliani, Ber. 22, pag. 524. 1181) E. Fischer, Ber. 24, pag. 539. 1182) Easterfield, Ber. 24 Ref., pag. 763. 1183) E. Fischer, Ber. 24, pag. 1845.

Schleimsäure. 1184) E. Fischer u. Hertz, Ber. 25, pag. 1247. 1185) Ruhemann u. Dufton, Ber. 24 Ref., pag. 951. 1186) E. Fischer, Ber. 23, pag. 937. 1187) Maumené, Bull. Soc. chim. (3) 9, pag. 138. 1188) Oliveri u. Peratoner, Ber. 23 Ref., pag. 153. 1189) Zenoni, Ber. 23 Ref., pag. 766; Chem. Centralbl. 1890 (2), pag. 743. 1190) Schrötter, Monatsh. f. Chem. 9, pag. 442. 1191) E. Fischer, Ber. 24, pag. 2141. 1192) Derselbe, Ber. 24, pag. 2136. 1193) E. Fischer u. Crossley, Ber. 27, pag. 394. 1194) Berg, Bull. Soc. chim. (3) 11, pag. 882. 1195) Ruhemann u. Dufton, Journ. Chem. Soc. 59, pag. 26. 1196) Baeyer u. Rupe, Ann. Chem. 256, pag. 1, 22. 1197) Ruhemann u. Dufton, Ber. 24 Ref., pag. 951; Journ. Chem. Soc. 59, pag. 750. 1198) Ruhemann u. Blackman, Ber. 23 Ref., pag. 501. 1199) Ruhemann u. Elliot, Ber. 23 Ref., pag. 742. 1200) Maquenne, Bull. Soc.

chim. (2) 48, pag. 721. 1201) LIMPRICHT u. MARQUARD, Ann. Chem. 165, pag. 272. 1202) SKRAUP, Ber. 26 Ref., pag. 705; Monatsh. f. Chem. 14, pag. 470. 1203) FORTNER u. SKRAUP, Monatsh. f. Chem. 15, pag. 200. 1204) BÜLOW, Ann. Chem. 236, pag. 196.

Isozuckersäure bis Ende. 1205) TIEMANN, Ber. 27, pag. 118. 1206) WEGSCHEIDER, Ber. 19, pag. 1260. 1207) E. FISCHER, Ber. 24, pag. 3622. 1208) DÜLL, Ber. 24, pag. 348. 1209) KILIANI, Ber. 19, pag. 1916. 1210) E. FISCHER, Ann. Chem. 270, pag. 91. 1211) KILIANI, Ber. 22, pag. 521. 1212) E. FISCHER u. HARTMANN, Ann. Chem. 272, pag. 190. 1213) WINTER, citirt n. 1214. 1214) PRINSEN-GEERLIGS, Chem.-Ztg. 1892 Rep., pag. 280. 1215) KRONBERG, Zeitschrift d. Ver. 1890, pag. 31. 1216) Chem.-Ztg. 1893, pag. 1487, 1793; Zeitschrift d. Ver. 1893, pag. 65; Chem. Centralbl. 1893 I, pag. 1074.

Register.

T

U

Breslau, Eduard Trewendt's Buchdruckerei
(Setzerinnenschule).

Verlag von **Eduard Trewendt** in **Breslau.**

Inhalt des Handwörterbuches der Chemie (Fortsetzung).

Aggregatzustände, E. Wiedemann.
Aggregatzustandsänderungen, E. Wiedemann.
Aldehyde, v. Richter.
Aldehydine, Rügheimer.
Alkalien, Ladenburg.
Alkaloide, Jacobsen.
Alkohole, Rügheimer.
Alkoholfabrikation, Engler.
Alkoholometrie, Engler.
Alkoholsäuren, Ladenburg.
Allylverbindung., Weddige.
Aluminium, Weddige.
Ameisensäure, Drechsel.
Amidine, Rügheimer.
Amine u. Amide, Weddige.
Amylen und Derivate, Emmerling.
Analyse, Tollens.
Anhydride, v. Richter.
Anilin, Weddige.
Anisverbindngn., Weddige.
Anthracen, Gnehm.
Register.

Zweiter Band.

Antimon, Heumann.
Aromat. Säuren, Jacobsen.
Aromatische Verbindungen, Ladenburg.
Arsen, Heumann.
Asche, Heumann.
Asphalt, Engler.
Aspirator, Heumann.
Assimilation, Drechsel.
Athmung, Salkowski.
Atmosphäre, Biedermann.
Atomtheorie, Ladenburg.
Autoclav, Heumann.
Azoverbindungen, Heumann.
Barium, Biedermann.
Basen, Ladenburg.
Basicität, Ladenburg.
Benzoesäure, Weddige.
Benzol, Weddige.
Benzylverbindungen, Jacobsen.
Bernsteinsäure, Rügheimer.
Beryllium, Biedermann.
Bier, Engler.
Blei, Heumann.
Bleicherei, Engler.
Blut, Drechsel.
Boden, Emmerling.
Bor, Heumann.
Brom, Heumann.
Brot, Engler.
Butter, Emmerling.
Buttersäure, Rügheimer.
Butylene, Jacobsen.
Butylverbindngn., Jacobsen.
Cadmium, Biedermann.
Caesium, Heumann.
Calcium, Biedermann.
Campher, Hantzsch.
Capillarität, E. Wiedemann.
Celluloid, Engler.
Cement, Engler.
Cerebrine, Drechsel.
Cerium, Heumann.
Chemie, G. Hoffmann.
Chinasäure, Hantzsch.
Chinolin, Berend.
Chinone, Hantzsch.
Chitin, Drechsel.
Chlor, Heumann.
Chloral, Hantzsch.
Register.

Dritter Band.

Chloroform, Hantzsch.
Chlorophyll, Salkowski.
Chrom, Biedermann.
Chrysen, Weddige.
Citronensäure, Rügheimer.
Condensation, Ladenburg.
Cumarverbindgn., Weddige.
Cuminverbindgn., Weddige.
Cumole und Kohlenwasserstoffe, Weddige.
Cyanverbindngn., Jacobsen.
Cymole, Weddige.
Cystin u. Cysteïn, Drechsel.
Desinfection, Engler.
Destillation, Wiedemann.
Diazoverbindgn, Jacobsen.
Dichte, E. Wiedemann.
Didym, Biedermann.
Diffusion, E. Wiedemann.
Dinte, Herbst und Engler.
Diphenylverbindungen, Weddige.
Dissociation, Wiedemann.
Dünger, Emmerling.
Eisen, Biedermann.
Eiweisskörper, Drechsel.
Elektrolyse, Wiedemann.
Elemente, v. Richter.
Erbium, Biedermann.
Erden, Ladenburg.
Ernährung, Salkowski.
Essig, Hantzsch.
Essigsäure, Hantzsch.
Exsiccator, Heumann.
Register.

Vierter Band.

Fäulniss, Salkowski.
Farbstoffe, organ., Nietzki.
Fermente, Emmerling.
Fette, Deite.
Fettkörper, Rügheimer.
Fettsäuren, Weddige.
Flamme, Heumann.
Fleisch, Salkowski.
Fluor, Heumann.
Fluoranthen, Rügheimer.
Fluoren, Rügheimer.
Furfurangruppe, Jacobsen
Gährung, Tollens.
Galle, Salkowski.
Gallium, Biedermann.
Gehirn, Liebreich.
Gerberei, Herbst u. Engler.
Gerbsäuren oder Gerbstoffe Heumann.
Germanium, Ladenburg.
Glas, Engler und Kast.
Glycerin, Heumann.
Glycidsäuren, Jacobsen.
Glycocoll, Weddige.
Glycoside, Jacobsen.
Glyoxaline, Jacobsen.
Gold, Biedermann.
Guanidin, Berend.
Harn, Salkowski.
Register.

Fünfter Band.

Harnsäuregruppe, Jacobsen.
Harnstoff, Weddige.
Harze, Berend.
Heptylverbindngn., Berend.
Hexylveribindngn., Berend.
Homologie, Ladenburg.
Horngewebe, Drechsel.
Hydrazine, Stoehr.
Imidoäther, Weddige.
Imine, Ladenburg.
Indigogruppe, Rügheimer
Indium, Biedermann.
Jod, Stoehr.
Iridium, Biedermann.
Isomerie, Ladenburg.
Isomorphie, Wiedemann.
Kalium, Biedermann.
Kautschuk, Engler u. Herbst.
Ketonalkohole, Weddige.
Ketone, Weddige.
Ketonsäuren, Weddige.
Knochen, Knorpel und Zähne, Drechsel.
Kobalt, Stoehr.
Register.

Sechster Band.

Kohlenhydrate, Tollens.
Kohlenoxydkalium, Nietzki.
Kohlenstoff, Ahrens.

Einzelausgaben aus der Encyklopädie der Naturwissenschaften.

…hemie (Fortsetzung).

Kohl…
Ha…
Kupf…
Lact…
Jacobsen.
Lanolin, Liebreich.
Lanthan, Biedermann.
Legirungen, Biedermann.
Leuchtgas, Drehschmidt.
Licht, Wiedemann.
Lithium, Biedermann.
Lösungen, Wiedemann.
Lymphe, Salkowski.
Register.

Siebenter Band.

Magnesium, Biedermann.
Magnetismus, Wiedemann.
Malonsäure, Stoehr.
Mangan, Biedermann.
Margarin, Margarine, Wollny.
Mekonsäure, Weddige.
Mellithsäure und Derivate, Jacobsen.
Mercaptane, Weddige.
Mesitylen und Derivate, Jacobsen.
Methylverbindgn., Weddige.
Milch, Emmerling.
Milchsäure, Berend.
Mineralöle, Paraffin und Ceresin, Engler u. Herbst.
Molybdän, Biedermann.
Naphtalingruppe, Ladenburg und Baurath.
Register.

Achter Band.

Natrium, Biedermann.
Nickel, Dürkopf.
Niobium, Biedermann.
Nitrile und Isonitrile, Rügheimer.
Nitroso- und Isonitrosoverbindungen, Ahrens.
Nitroverbindungen, Stoehr.
Nucleïne, Drechsel.
Oele, ätherische, Emmerling
Oelsäuren, Weddige,
Osmium, Biedermann.
Oxalsäure und Derivate, Jacobsen.
Palladium, Seubert.
Pflanzenstoffe, Ahrens.
Phenanthren, Hinrichsen, m. Anhang Xanthongruppe, Baurath.

…l.

Phenolsäuren, Weddige.
Phosphor, Ahrens.
Photographie, Eder.
Phtaleïne, Anschütz.
Phtalsäuren, Ahrens.
Pinakone, Rügheimer.
Platin, Seubert.
Polyacetylenverbindungen. Rügheimer.
Polymethylenverbindungen, Baurath.
Propargylverbindungen, Ahrens.
Propriolsäuren, Rügheimer
Propionsäure, Ruer.
Propylverbindungen, Ruer
Protoplasma, Reinke.
Pyren, Baurath.
Pyridin und Derivate, Dürkopf.
Pyridazine, Dürkopf.
Pyrimidine, Rügheimer.
Register.

Zehnter Band.

Pyrazine, Dürkopf.
Pyrrol, Ciamician.
Pyron, Dürkopf.
Quecksilber, Biedermann.
Reten, Ahrens.
Rhodium, Biedermann.
Rubidium, Biedermann.
Ruthenium, Biedermann.
Säuren, Ladenburg.
Säuren, mehrbasische, Ahrens.
Salicylsäure, o-Oxybenzoësäure, Bunzel.
Samarium, Biedermann.
Samen, Salkowski.
Sauerstoff, Biedermann.
Scandium, Biedermann.
Schwefel, Ahrens.
Seifen, Deite.
Selen, Seubert.
Senföle, Ahrens.
Silber, Biedermann.
Silicium Matzdorff.
Register.

Elfter Band.

Spectralanalyse, Dieterici.
Speichel, Salkowski.
Sprengstoffe, Kast.
Steinkohlentheer, Köhler.
Stereochemie, Hantzsch.
Stickstoff, Alexander.
Strontium, Bunzel.
Sulfonsäuren, Rügheimer u. v. Rothenburg.
Tantal, Prausnitz.
Tellur, Hinrichsen.
Terbium, Biedermann.
Terpene, Dürkopf.
Tetraphenylverbindungen Wolffenstein.
Tetrazole und Tetrazotsäuren, Abel.
Thallium, Biedermann.
Thermochemie, Planck.
Thiazole, Matzdorff.
Thierstoffe, Ahrens.
Register.

Zwölfter Band.

Thionylamine, Abel.
Thonwaaren, Kast
Thorium, Biedermann.
Titan, Prausnitz.
Toluidin, Weddige.
Toluol, Hinrichsen.
Toluylsäuren, Karau und Bunzel.
Triazine, Abel.
Triazole, Abel.
Triphenylverbindungen, Wolffenstein.
Ultramarin, Engler u. Kast.
Uran, Biedermann.
Valeriansäuren, Prausnitz.
Vanadin, Biedermann.
Vanillin, Ahrens.
Veilchenaroma, Abel.
Verbrennungswärmen organischer Substanzen, Jahn.
Verdauung, Drechsel.
Verwandtschaft Jahn.
Vinylverbindungen, Abel.
Register.

Dreizehnter Band.

Wasserstoff, Matzdorff.
Wein, Fischer.
Weinsäure, Ahrens.
Wismuth, Scholtz.
Wolfram, Friedheim.
Xylole, Abel.
Ytterbium, Prausnitz.
Yttrium, Prausnitz.
Zimmtverbindung, Ahrens.
Zink, Alexander.
Zinn, Biedermann.
Zirkonium, Prausnitz.
Zucker, Tollens.
Register.

Das General-Register zu den dreizehn Bänden befindet sich im Druck.

Einzelausgaben aus der Encyklopädie der Naturwissenschaften.